This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LSoc386.4

Bd. Aug., 1888.

BOUGHT WITH THE INCOME
FROM THE BEQUEST OF
PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,
AND HIS WIDOW,
ELIZA FARRAR,
FOR
"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF
MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND
NATURAL PHILOSOPHY"
1 Aug. & 2 Aug., 1888.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

SECHSUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN, 1888.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Anal. p. 891

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCVI. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1887. — HEFT I BIS V.

(Mit 12 Tafeln und 59 Holzschnitten.)

WIEN, 1888.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

LSoc386.4
1888, [illegible] 1-[illegible] 2.
[illegible]

INHALT.

Seite

XIV. Sitzung vom 10. Juni 1887: Übersicht 3

Gegenbauer, Note über Determinanten 5

Schramm u. *Zakrzewski*, Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe. (Mit 1 Tafel.) 8

Wassmuth u. *Schilling*, Über eine Methode zur Bestimmung der Galvanometerconstante. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 22 kr. = 44 Pfg.] 19

Bidschof, Bestimmung der Bahn des Kometen 1848 I. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 36

XV. Sitzung vom 16. Juni 1887: Übersicht 53

Puschl, Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 54

— Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten. [Preis: 6 kr. = 12 Pfg.] 65

Lippmann u. *Fleissner*, Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren. (Mit 2 Holzschnitten.) (II. Mittheilung.) . . . 69

Wähner Th., Bestimmungen der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 85

Goldschmiedt, Über ein neues Dimethoxylchinolin 96

Lecher, Über Convection der Elektricität durch Verdampfen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 103

XVI. Sitzung vom 23. Juni 1887: Übersicht 108

Puchta, Über einen Satz von Euler-Brioschi-Genocchi. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 110

Hiecke, Über die Deformation elektrischer Oscillationen durch die Nähe geschlossener Leiter. (Mit 2 Tafeln und 2 Holzschnitten.) [Preis: 75 kr. = 1 RMk. 50 Pfg.] 134

Bondzynski, Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate 167

Miesler, Über elektromotorische Verdünnungsconstanten. (II. Mittheilung.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 183

Simony, Über den Zusammenhang gewisser topologischer Thatsachen mit neuen Sätzen der höheren Arithmetik und dessen theoretische Bedeutung. (Mit 2 Tafeln und 1 Holzschnitt.) [Preis: 1 fl. = 2 RMk.] 191

Seite

XVII. Sitzung vom 7. Juli 1887: Übersicht 289

Holetschek, Über die Frage nach der Existenz von Kometensystemen. [Preis: 22 kr. = 44 Pfg.] 291

Puschl, Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze 313

Jäger, Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze. (Mit 1 Holzschnitt.) 317

Schwarz, Bahnbestimmung des Planeten (254) Augusta. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 321

Láska, Studien zur Störungstheorie. (I. Abtheilung.) [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 337

XVIII. Sitzung vom 14. Juli 1887: Übersicht 353

Bobek, Zur Classification der Flächen dritter Ordnung. (Mit 13 Holzschnitten.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 355

Pelz, Zum Normalenproblem einer vollständig gezeichneten Ellipse. (Mit 1 Tafel.) 387

Smolka, Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate . 391

— Über einige Salze der Pikraminsäure 403

Morawski u. *Klaudy*, Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils 411

Exner, Über die Abhängigkeit der atmosphärischen Elektricität vom Wassergehalte der Luft. (Mit 5 Holzschnitten.) [Preis: 50 kr. = 1 RMk.] 419

Gegenbauer, Über die binären quadratischen Formen 476

— Über eine specielle Determinante 489

— Arithmetische Note 491

Andreasch, Zur Kenntnis der Thiohydantoïne (II. Abhandlung) 497

Ehrlich, Über Resazoïn und Resorufin 515

Bandrowski, Zur Kenntniss der Dinitrobenzidine 519

— Über das Diphenylparazophenylen 523

Meyer, Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure . 532

XIX. Sitzung vom 21. Juli 1887: Übersicht 542

Obermayer, Versuche über die Diffusion von Gasen IV. (Mit 3 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 546

Gröger, Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 578

Kobald, Über ein neues Ausflussproblem. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 592

Lippmann, Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther 604

Gegenbauer, Notiz über eine specielle zahlentheoretische Function. 607

Jäger, Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen . . . 614

Goldschmidt, Untersuchungen über Papaverin (V. Abhandlung.) 624

Seite

Jahoda, Über Pyrenolin 643
— Über Diamidopyren. [Preis: kr. = Pfg.] 650
Hönig u. *Schubert*, Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. (II. Abhandlung.) (Mit 2 Tafeln und 3 Holzschnitten) 653
— Über Lichenin 685
Gerst, Allgemeine Methode zur Berechnung der speciellen Elementenstörungen in Bahnen von beliebiger Excentricität. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] . . . 699
Pomeranz, Über das Cubebin. (I. Abhandlung.) 727
Fink, Über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol. (Vorläufige Mittheilung.) 732
Krasnicki, Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. (Mit 1 Tafel.) 734
Sedlitzky, Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methyläthylessigsäure und Isobuttersäure. (Mit 2 Tafeln.) 746
Luggin, Versuche und Bemerkungen über den galvanischen Lichtbogen. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 759
v. Ettingshausen, Absolute diamagnetische Bestimmungen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 777
— u. *Nernst*, Über das thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im magnetischen Felde. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] . 787
Klemenčič, Über den Glimmer als Dielektricum. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 807
Arrhenius, Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdsalze des Silbers. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 831
Streintz, Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation. (III. Abhandlung.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 838
Horbaczewski, Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper 849
Georgievics, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 859
Freydl, Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline 862
XX. Sitzung vom 6. October 1887: Übersicht 869
Pick, Über die Integration der Lamé'schen Differentialgleichung. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 872
Boltzmann, Über einige Fragen der kinetischen Gastheorie. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 891
v. Niessl, Bahnbestimmung des Meteors vom 21. April 1887. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 919

Seite

XXI. Sitzung vom 13. October 1887: Übersicht 945

Puluj, Ein Interferenzversuch mit zwei schwingenden Saiten. (Mit 6 Holzschnitten). [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 947

Láska, Zur Theorie der planetarischen Störungen. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 952

XXII. Sitzung vom 20. October 1887: Übersicht 957

Brauner u. *Tomíček*, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure 959

XXIII. Sitzung vom 3. November 1887: Übersicht 981

Miesler, Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemen 983

Schmidt, Über die 26tägige periodische Schwankung der erdmagnetischen Elemente. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] . . . 989

Tumlirz u. *Krug*, Die Leuchtkraft und der Widerstand eines galvanisch glühenden Platindrahtes. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1007

XXIV. Sitzung vom 10. November 1887: Übersicht 1023

Bobek, Über das Maximalgeschlecht von windschiefen Flächen gegebener Ordnung 1024

Puschl, Über die Zusammendrückbarkeit der Gase und der Flüssigkeiten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1028

Adler, Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 1036

XXV. Sitzung vom 17. November 1887: Übersicht 1056

Holetschek, Über die Bahn des Planeten (111) Ate. (III. Theil.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 1058

Anton, Specielle Störungen und Ephemeriden für die Planeten (114) Cassandra und (154) Bertha. [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 1089

XXVI. Sitzung vom 1. December 1887: Übersicht 1129

Puschl, Über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1131

Georgievics, v., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 1140

Donath u. *Müllner*, Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure 1148

XXVII. Sitzung vom 9. December 1887: Übersicht 1151

XXVIII. Sitzung vom 15. December 1887: Übersicht 1153

Grünwald, Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle. [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1154

Czermak, Über das elektrische Verhalten des Quarzes. (I.) (Mit 1 Tafel und 10 Holzschnitten.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 1217

Seite

Mertens, Über windschiefe Determinanten. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 1245

Warburg, Bemerkung zu der Abhandlung: „Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit von A. Wassmuth und C. A. Schilling". [Preis: 5 kr. = 10 Pfg.] 1256

Boltzmann, Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen. (Mit 3 Holzschnitten.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 1258

Kohn, Über Flächen dritter Ordnung mit Knotenpunkten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1298

Adler, G., Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. (II. Abhandlung.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] . . . 1305

Meesler, Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente. (II. Mittheilung.) (Mit 1 Holzschnitt.) 1321

Jäger, Über die relativen Eigenschaften der molekularen elektrischen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen . . 1329

Zeisel, Über das Colchicin. (II. Abhandlung.) 1338

Verzeichniss der an die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe vom 1. Juli bis 31. December 1887 gelangten periodischen Druckschriften 1368

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

SECHSUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN, 1888.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Anal. p. 89!

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCVI. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1887. — HEFT I BIS V.

(Mit 12 Tafeln und 59 Holzschnitten.)

WIEN, 1888.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

LSoc386.4
1888, Aug. 1 - Aug. 2.
Forest Fund.

INHALT.

Seite

XIV. Sitzung vom 10. Juni 1887: Übersicht 3

Gegenbauer, Note über Determinanten 5

Schramm u. *Zakrzewski*, Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe. (Mit 1 Tafel.) 8

Wassmuth u. *Schilling*, Über eine Methode zur Bestimmung der Galvanometerconstante. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 22 kr. = 44 Pfg.] 19

Bidschof, Bestimmung der Bahn des Kometen 1848 I. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 36

XV. Sitzung vom 16. Juni 1887: Übersicht 53

Puschl, Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 54

— Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten. [Preis: 6 kr. = 12 Pfg.] 65

Lippmann u. *Fleissner*, Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren. (Mit 2 Holzschnitten.) (II. Mittheilung.) . . . 69

Wähner Th., Bestimmungen der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 85

Goldschmiedt, Über ein neues Dimethoxylchinolin 96

Lecher, Über Convection der Elektricität durch Verdampfen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 103

XVI. Sitzung vom 23. Juni 1887: Übersicht 108

Puchta, Über einen Satz von Euler-Brioschi-Genocchi. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 110

Riecke, Über die Deformation elektrischer Oscillationen durch die Nähe geschlossener Leiter. (Mit 2 Tafeln und 2 Holzschnitten.) [Preis: 75 kr. = 1 RMk. 50 Pfg.] 134

Bondzynski, Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate 167

Miesler, Über elektromotorische Verdünnungsconstanten. (II. Mittheilung.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 183

Simony, Über den Zusammenhang gewisser topologischer Thatsachen mit neuen Sätzen der höheren Arithmetik und dessen theoretische Bedeutung. (Mit 2 Tafeln und 1 Holzschnitt.) [Preis: 1 fl. = 2 RMk.] 191

Seite

XVII. Sitzung vom 7. Juli 1887: Übersicht 289

Holetschek, Über die Frage nach der Existenz von Kometensystemen. [Preis: 22 kr. = 44 Pfg.] 291

Puschl, Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze 313

Jäger, Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze. (Mit 1 Holzschnitt.) 317

Schwarz, Bahnbestimmung des Planeten (254) Augusta. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 321

Láska, Studien zur Störungstheorie. (I. Abtheilung.) [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 337

XVIII. Sitzung vom 14. Juli 1887: Übersicht 353

Bobek, Zur Classification der Flächen dritter Ordnung. (Mit 13 Holzschnitten.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 355

Pelz, Zum Normalenproblem einer vollständig gezeichneten Ellipse. (Mit 1 Tafel.) 387

Smolka, Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate . 391

— Über einige Salze der Pikraminsäure 403

Morawski u. *Klaudy*, Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils 411

Exner, Über die Abhängigkeit der atmosphärischen Elektricität vom Wassergehalte der Luft. (Mit 5 Holzschnitten.) [Preis: 50 kr. = 1 RMk.] 419

Gegenbauer, Über die binären quadratischen Formen 476

— Über eine specielle Determinante 489

— Arithmetische Note 491

Andreasch, Zur Kenntnis der Thiohydantoïne (II. Abhandlung) 497

Ehrlich, Über Resazoïn und Resorufin 515

Bandrowski, Zur Kenntniss der Dinitrobenzidine 519

— Über das Diphenylparazophenylen 523

Meyer, Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure . 532

XIX. Sitzung vom 21. Juli 1887: Übersicht 542

Obermayer, Versuche über die Diffusion von Gasen IV. (Mit 3 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 546

Gröger, Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 578

Kobald, Über ein neues Ausflussproblem. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 592

Lippmann, Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther 604

Gegenbauer, Notiz über eine specielle zahlentheoretische Function. 607

Jäger, Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen . . . 614

Goldschmidt, Untersuchungen über Papaverin (V. Abhandlung.) 624

Seite

Jahoda, Über Pyrenolin 643
— Über Diamidopyren. [Preis: kr. = Pfg.] 650
Hönig u. *Schubert*, Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. (II. Abhandlung.) (Mit 2 Tafeln und 3 Holzschnitten) 653
— Über Lichenin 685
Gerst, Allgemeine Methode zur Berechnung der speciellen Elementenstörungen in Bahnen von beliebiger Excentricität. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] . . . 699
Pomeranz, Über das Cubebin. (I. Abhandlung.) 727
Fink, Über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol. (Vorläufige Mittheilung.) 732
Krasnicki, Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. (Mit 1 Tafel.) 734
Sedlitzky, Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methyläthylessigsäure und Isobuttersäure. (Mit 2 Tafeln.) 746
Luggin, Versuche und Bemerkungen über den galvanischen Lichtbogen. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 759
v. Ettingshausen, Absolute diamagnetische Bestimmungen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 777
— u. *Nernst*, Über das thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im magnetischen Felde. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] . 787
Klemenčič, Über den Glimmer als Dielektricum. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 807
Arrhenius, Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdsalze des Silbers. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 831
Streintz, Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation. (III. Abhandlung.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 838
Horbaczewski, Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper 849
Georgievics, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 859
Freydl, Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline 862
XX. Sitzung vom 6. October 1887: Übersicht 869
Pick, Über die Integration der Lamé'schen Differentialgleichung. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 872
Boltzmann, Über einige Fragen der kinetischen Gastheorie. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 891
v. Niessl, Bahnbestimmung des Meteors vom 21. April 1887. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 919

Seite

XXI. Sitzung vom 13. October 1887: Übersicht 945

Puluj, Ein Interferenzversuch mit zwei schwingenden Saiten. (Mit 6 Holzschnitten). [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 947

Láska, Zur Theorie der planetarischen Störungen. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 952

XXII. Sitzung vom 20. October 1887: Übersicht 957

Brauner u. *Tomiček*, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure 959

XXIII. Sitzung vom 3. November 1887: Übersicht 981

Miesler, Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemen 983

Schmidt, Über die 26tägige periodische Schwankung der erdmagnetischen Elemente. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] . . . 989

Tumlirz u. *Krug*, Die Leuchtkraft und der Widerstand eines galvanisch glühenden Platindrahtes. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1007

XXIV. Sitzung vom 10. November 1887: Übersicht 1023

Bobek, Über das Maximalgeschlecht von windschiefen Flächen gegebener Ordnung 1024

Puschl, Über die Zusammendrückbarkeit der Gase und der Flüssigkeiten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1028

Adler, Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 1036

XXV. Sitzung vom 17. November 1887: Übersicht 1056

Holetschek, Über die Bahn des Planeten (111) Ate. (III. Theil.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 1058

Anton, Specielle Störungen und Ephemeriden für die Planeten (114) Cassandra und (154) Bertha. [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 1089

XXVI. Sitzung vom 1. December 1887: Übersicht 1129

Puschl, Über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1131

Georgievics, v., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 1140

Donath u. *Müllner*, Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure 1148

XXVII. Sitzung vom 9. December 1887: Übersicht 1151

XXVIII. Sitzung vom 15. December 1887: Übersicht 1153

Grünwald, Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle. [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1154

Czermak, Über das elektrische Verhalten des Quarzes. (I.) (Mit 1 Tafel und 10 Holzschnitten.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 1217

Seite

Mertens, Über windschiefe Determinanten. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 1245

Warburg, Bemerkung zu der Abhandlung: „Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit von A. Wassmuth und C. A. Schilling". [Preis: 5 kr. = 10 Pfg.] 1256

Boltzmann, Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen. (Mit 3 Holzschnitten.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 1258

Kohn, Über Flächen dritter Ordnung mit Knotenpunkten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1298

Adler, G., Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. (II. Abhandlung.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] . . . 1305

Miesler, Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente. (II. Mittheilung.) (Mit 1 Holzschnitt.) 1321

Jäger, Über die relativen Eigenschaften der molekularen elektrischen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen . . 1329

Zeisel, Über das Colchicin. (II. Abhandlung.) 1338

Verzeichniss der an die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe vom 1. Juli bis 31. December 1887 gelangten periodischen Druckschriften 1368

AUG 2 1888

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. BAND. I. HEFT.

Jahrgang 1887. — Juni.

(Mit 5 Tafeln und 6 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1888.

INHA

des 1. Heftes Juni 1887 des XCVI. Ban[illegible] II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem. [illegible]rw. Classe.

Seite

XIV. Sitzung vom 10. Juni 1887: [illegible]cht 3

Gegenbauer, Note über Determinan[illegible] 5

Schramm u. *Zakrzewski*, Spectralunt[illegible]chungen über die Energie der Einwirkung von Bro[illegible]f aromatische Kohlenwasserstoffe. (Mit 1 Tafel.) 8

Wassmuth u. *Schilling*, Über eine Met[illegible] zur Bestimmung der Galvanometerconstante. (Mit [illegible]lzschnitt.) [Preis: 22 kr. = 44 Pfg.] 19

Bidschof, Bestimmung der Bahn des Ko[illegible]eten 1848 I. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 36

XV. Sitzung vom 16. Juni 1887: [illegible]cht 53

Puschl, Über das Verhalten [illegible]se zu den Gesetzen von Mariotte und G[illegible]ssac. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 54

— Über den höc[illegible]edepunkt der Flüssigkeiten. [Preis: 6 kr. = [illegible] 65

Lippmann [illegible]*ner*, Über die Synthese von Oxychinolincar[illegible]ren. (Mit 2 Holzschnitten.) (II. Mittheilung.) . . . 69

[illegible] *Th.* Bestimmungen der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 85

Goldschmiedt, Über ein neues Dimethoxylchinolin 96

Lecher, Über Convection der Elektricität durch Verdampfen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 103

XVI. Sitzung vom 23. Juni 1887: Übersicht 108

Puchta, Über einen Satz von Euler-Brioschi-Genocchi. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 110

Hiecke, Über die Deformation elektrischer Oscillationen durch die Nähe geschlossener Leiter. (Mit 2 Tafeln und 2 Holzschnitten.) [Preis: 75 kr. = 1 RMk. 50 Pfg.] 134

Bondzynski, Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate 167

Miesler, Über elektromotorische Verdünnungsconstanten. (II. Mittheilung.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 183

Simony, Über den Zusammenhang gewisser topologischer Thatsachen mit neuen Sätzen der höheren Arithmetik und dessen theoretische Bedeutung. (Mit 2 Tafeln und 1 Holzschnitt.) [Preis: 1 fl. = 2 RMk.] 191

Preis des ganzen Heftes: 3 fl. 20 kr. = 6 RMk. 40 Pfg.

103/1
461

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. Band. I. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

AUG 2 1888

XIV. SITZUNG VOM 10. JUNI 1887.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten graphischen Darstellungen über die Eisbewegung auf der Donau während des Winters 1886/7 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein, nebst Skizzen der bezüglichen Flussprofile.

Die Verwaltung der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn übermittelt ein Exemplar der von ihr anlässlich des fünfzigjährigen Bestandes dieser Bahn herausgegebenen Denkschrift.

Herr Hermann Leisching, Kupferstecher in Wien, widmet der kaiserlichen Akademie einen Remarque-Druck seiner nach einem in der k. k. Belvedere-Gallerie befindlichen Gemälde von Canaletto ausgeführten Radirung des Akademiegebäudes.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine „Note über Determinanten".

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrn Dr. K. Bobek in Prag: „Zur Classification der Flächen dritter Ordnung" vor.

Ferner legt der Secretär folgende versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor:

1. Von einem Anonymus (dessen Name und Wohnort in einem beigegebenen versiegelten Couvert enthalten ist). Dasselbe trägt die Aufschrift: „Über das Wesen der toxaemischen Eclampsie und des toxaemischen Coma und die Begründung der Symptome".
2. Von Herrn Dr. Carl Braun in Mariaschein (Böhmen). Dasselbe enthält angeblich eine neue Methode, die Masse der Erde sehr genau zu bestimmen und trägt die Devise: „*Quis appendit ... molem terrae, et libravit in pondere montes, et colles in statera?*" (Is. 40).

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Lemberg von den Herren Jul. Schramm und Ign. Zakrzewski, betitelt: „Special-Untersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren".

Zugleich ersucht Herr Prof. Lippmann um Zurückstellung des über diesen Gegenstand in der Sitzung vom 4. Juni 1886 behufs Wahrung seiner Priorität hinterlegten versiegelten Schreibens.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Mittheilung: „Über den Organismus der *Apseudiden*."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Buchenau, F., Flora der Ostfriesischen Inseln. Norden und Norderney, 1881; 8°.

Czyrniansky, E., Ein Beitrag zur chemisch-physikalischen Theorie. Krakau, 1887; 8°.

Fischer, E., Beitrag zu dem Drehungsgesetz bei dem Wachsthum der Organismen. (Mit 41 Abbildungen). Berlin, 1887; 8°.

Ricciardi Leonardo, Sull' allineamento dei Vulcani Italiani. (con Carta). Reggio Emilia, 1887; 8°.

Note über Determinanten.

Von dem c. M. **Leopold Gegenbauer.**

Herr W. Voigt[1] hat im XVI. Bande der Annalen der Physik und Chemie von G. Wiedemann folgenden Satz aufgestellt:

Genügen die $(2n)^2$ Grössen $a_{i,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2n)$ den Gleichungen

$$a_{2k,\,2\lambda-1} = -\,a_{2k-1,\,2\lambda}$$

$$a_{2k,\,2\lambda} = -\,a_{2k-1,\,2\lambda-1} \quad (k, \lambda = 1, 2, 3, \ldots, n)$$

so lässt sich die Determinante $(2n)^{\text{ter}}$ Ordnung

$$|a_{i,k}|_{(i,\,k\,=\,1,2,3,\ldots,2n)}$$

stets in eine Summe von zwei Quadraten zerlegen, deren Argumente ganze Functionen dieser Grössen sind.

In dem letzten Hefte der Nachrichten von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen hat Herr P. Drude[2] einen Beweis dieses Satzes und zugleich die Darstellung der Argumente der erwähnten Quadrate mitgetheilt.

Ein Analogon dieses Satzes ist das folgende leicht zu beweisende Theorem:

Genügen die $(2n)^2$ Grössen $a_{i,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2n)$ den Relationen

---

[1] Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen. A. a. O. S. 273 ff.

[2] Ein Satz aus der Determinantentheorie.

$$a_{2k,\,2\lambda-1} = -\,a_{2k-1,\,2\lambda}$$

$$a_{2k,\,2\lambda} = a_{2k-1,\,2\lambda-1} - a_{2k-1,\,2\lambda} \quad (k, \lambda = 1, 2, 3, \ldots, n)$$

so lässt sich die vierfache Determinante $(2n)^{\text{ter}}$ Ordnung

$$|a_{i,\,k}|_{(i,\,k=1,\,2,\,3,\ldots,\,2n)}$$

stets als Summe eines einfachen und eines dreifachen Quadrates von ganzen Functionen dieser Grössen darstellen.

Eine einfache Rechnung zeigt, dass in der Gleichung

$$4|a_{i,\,k}|_{(i,\,k=1,\,2,\,3,\ldots,\,2n)} = \alpha^2 + 3\beta^2$$

die Grösse α durch die Formel

$$\alpha = 2\sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n}{3}\right]} S_{3m}(|a_{i,\,k}|) - \sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n-1}{3}\right]} S_{3m+1}(|a_{i,\,k}|) - \sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n-2}{3}\right]} S_{3m+2}(|a_{i,k}|)$$

$$(i = 1, 2, 3, \ldots, n;\ k = 1, 3, 5, \ldots, 2n-1$$

bestimmt wird, während β den Werth

$$\sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n-1}{3}\right]} S_{3m+1}(|a_{i,\,k}|) - \sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n-2}{3}\right]} S_{3m+2}(|a_{i,\,k}|)_{(i=1,\,2,\,3,\ldots,\,n;\,k=1,\,3,\,5,\ldots,\,2n-1}$$

besitzt, wo $S_{k_1}(|a_{i,\,k}|)_{(i,\,k=1,\,2,\,3,\ldots,\,n;\,k=1,\,3,\,5,\ldots,\,2n-1)}$ die Summe der $\binom{n}{k_1}$ verschiedenen Determinanten n^{ter} Ordnung ist, welche entstehen, wenn in der Determinante n^{ter} Ordnung

$$|a_{i,\,k}|_{(i=1,\,2,\,3,\ldots,\,n;\,k=1,\,3,\,5,\,\ldots,\,2n-1)}$$

je k_1 hintere Indices um eine Einheit vergrössert werden.

Es ergeben sich daher als Corollare des angeführten Theorems folgende Sätze:

Genügen die $(2n)^2$ Grössen $a_{i,\,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2n)$ den Relationen

$$a_{2k,\,2\lambda-1} = -\,a_{2k-1,\,2\lambda}$$

$$a_{2k,\,2\lambda} = a_{2k-1,\,2\lambda-1} - a_{2k-1,\,2\lambda} \quad (k, \lambda = 1, 2, 3, \ldots, n)$$

so kann die Determinante $(2n)^{\text{ter}}$ Ordnung

$$|a_{i,k}|_{(i,k=1,2,3,\ldots,2n)}$$

nur dann den Werth Null haben, wenn

$$\sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n}{3}\right]} S_{3m}(|a_{i,k}|) = \sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n-1}{3}\right]} S_{3m+1}(|a_{i,k}|) = \sum_{m=0}^{m=\left[\frac{n-2}{3}\right]} S_{3m+2}(|a_{i,k}|)$$

$$(i=1,2,3,\ldots,n;\ k=1,3,5,\ldots,2n-1$$

ist, wo $S_{k_1}(|a_{i,k}|)_{(i=1,2,3,\ldots,n;\ k=1,3,5,\ldots,2n-1)}$ die Summe der $\binom{n}{k_1}$ verschiedenen Determinanten n^{ter} Ordnung vorstellt, welche entstehen, wenn in der Determinante n^{ter} Ordnung

$$|a_{i,k}|_{(i=1,2,3,\ldots,n;\ k=1,3,5,\ldots,2n-1)}$$

je k_1 hintere Indices um eine Einheit vergrössert werden.

Genügen die $(2n)^2$ ganzen Zahlen $a_{i,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2n.$ den Relationen

$$a_{2k,2\lambda-1} = -a_{2k-1,2\lambda}$$

$$a_{2k,2\lambda} = a_{2k-1,2\lambda-1} - a_{2k-1,2\lambda} \quad (k, \lambda = 1, 2, 3, \ldots, n)$$

so ist die Determinante $(2n)^{\text{ter}}$ Ordnung

$$|a_{i,k}|_{(i,k=1,2,3,\ldots,2n)}$$

eine ganze Zahl von der Form $3s$ oder $3s+1$, je nachdem

$$\sum_{k=0}^{k=n} S_k(|a_{i,\lambda}|)_{(i=1,2,3,\ldots,n;\ \lambda=1,3,5,\ldots,2n-1)} \equiv 0 \pmod 3$$

ist oder nicht, wo $S_{k_1}(|a_{i,\lambda}|)_{(i=1,2,3,\ldots,n;\ \lambda=1,3,5,\ldots,2n-1)}$ die Summe der $\binom{n}{k_1}$ verschiedenen Determinanten n^{ter} Ordnung ist, welche entstehen, wenn in der Determinante n^{ter} Ordnung

$$|a_{i,k}|_{(i=1,2,3,\ldots,n;\ k=1,3,5,\ldots,2n-1)}$$

e k_1 hintere Indices um eine Einheit vergrössert werden.

Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Mit 1 Tafel.)

Von **Julian Schramm** und **Ignaz Zakrzewski.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1887.)

Nachdem der eine von uns bewiesen hatte, dass bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Kohlenwasserstoffe das Sonnenlicht einen wesentlichen Einfluss ausübt und nicht nur die Substitution der Wasserstoffatome befördert, sondern auch den chemischen Ort beeinflusst, an welchem dieselbe erfolgt,[1] war es von Interesse, den Verlauf dieser Reactionen in den verschiedenen Theilen des Sonnenspectrums zu untersuchen, um eine nähere Einsicht in das Wesen derselben zu gewinnen. Wiewohl wir aber, gestützt auf unsere bis nunzu ausgeführten Versuche, nur wenige Fragen aus diesem Gebiete der Forschung beantworten können, und die Einwirkung von Chlor unter diesen Umständen noch nicht untersucht haben, so haben wir doch den Entschluss gefasst, einige mit Brom erzielte Resultate zu veröffentlichen, da wir wegen Trennung unseres Arbeitsortes die Versuche auf einige Zeit einstellen müssen.

Es dürfte nicht überflüssig sein, wenn wir vor Allem die diesen Gegenstand betreffenden Thatsachen hier in möglichster Kürze gegenwärtig halten.

Die bis jetzt von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen über den Einfluss der einzelnen Theile des Sonnenspectrums auf chemische Reactionen beziehen sich auf das Chlorknallgas, das Chlorwasser, die Silbersalze und auf die Assimilation des Kohlenstoffs durch die grünen Pflanzentheile.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 18. 350, 606, 1272; Bd. 19. 212. Ferner d. Monatshefte Bd. VIII. 388.

Die Einwirkung auf Chlorknallgas hatte bereits Draper zu actinometrischen Zwecken benutzt und fand mit Hilfe seines Tithonometers,[1] dass das Maximum der Einwirkung im Blau-Indigo und im Indigo liegt, wobei es gegen Ultraviolett langsam abnimmt und sehr schnell gegen Roth. Bunsen und Roscoe haben die mit ihrem Actinometer erzielten Resultate graphisch dargestellt[2] und fanden bei Benutzung von Quarzprismen und -Linsen das Maximum bei $^1/_5$ *GH* bis *H*, und bei der Linie *J* des Spectrums. Zugleich haben sie auch bewiesen, dass das Licht, welches durch eine genügend dicke Chlorschichte hindurchgegangen ist, keine Einwirkung auf Chlorknallgas mehr ausübt. Nach Morren[3] und Gernez[4] enthält aber dieses Licht keine blauen und violetten Strahlen mehr, da dieselben von Chlor vollständig absorbirt werden. Nach den angeführten Untersuchungen unterliegt es also keinem Zweifel, dass das Maximum der Einwirkung auf Chlorknallgas im blauen und violetten Theile des Spectrums liegt und dass diese Wirkung eben durch diese Strahlen hervorgebracht wird, welche von Chlor absorbirt werden. Ganz dieselben Beziehungen gelten auch für die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser, da auch dieses im Blau und Violett am stärksten zersetzt wird.

Auf die überaus zahlreichen Versuche, welche mit den Silbersalzen theils zu praktischen Zwecken, theils in wissenschaftlicher Richtung angestellt waren, ist hier nicht der Ort näher einzugehen. Alle haben zur Grundlage die bereits von Scheele constatirte fundamentale Thatsache, dass die Wirkung im violetten Theile des Spectrums am frühesten beginnt und sich am kräftigsten entwickelt.[5] Dass dabei nur das Licht und nicht die Wärme die Wirkung ausübt, wurde schon von J. H. Schultze, dem Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, durch besondere Versuche festgestellt.

---

[1] Phil. Mag. (3) 23, 401. 1843.

[2] Pogg. Ann. 108, 270.

[3] Compt. rend. 1869, T. 68, p. 376.

[4] Compt. rend. 1872, T. 74, p. 660.

[5] Freilich gilt dies nur für reine Haloidsalze des Silbers, da bei Anwendung von Sensibilatoren, wie es die schönen Arbeiten von Vogel und Eder beweisen, die Verhältnisse verwickelter werden.

Gegenüber den angeführten Thatsachen stehen bis nunzu einigermassen vereinzelt die Beobachtungen über die Assimilation des Kohlenstoffes durch die grünen Pflanzentheile, deren jedenfalls complicirter Vorgang seiner Natur nach bis jetzt unbekannt ist. Nachdem Sennebier und Ingenhous in den letzten Decennien des vorigen Jahrhunderts gleichzeitig die Entdeckung gemacht hatten, dass die Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile unter Abscheidung von Sauerstoff zersetzt wird, und dass diese Zersetzung ausschliesslich am Lichte erfolgt, liess Daubeny[1] die Pflanzen hinter verschiedenfarbigem Glase wachsen und fand, das nächst dem weissen das gelbe Licht am günstigsten war, während das blaue nur eine geringe Wirkung hatte. Schon dieser Versuch widersprach der Annahme, dass ausschliesslich die brechbarsten Lichtarten chemisch wirksam sind, und Draper hatte in dieser Hinsicht jeden Zweifel durch Anwendung des Spectrums beseitigt. Er fand durch zweckmässig angeordnete Versuche,[2] dass das Maximum der Wirkung bei der Zersetzung der Kohlensäure durch grüne Pflanzentheile im Gelb und Grün liegt und hernach im Orange; dass die blauen und rothen Strahlen dabei sehr wenig thätig sind, und dass in dem indigofarbenen und violetten Theile des Spectrums gar keine Wirkung mehr stattfindet. Diese Thatsachen wurden später von Cloëz und Gratiolet, von Sachs, Pfeffer und anderen bestätigt. Der letzte von den genannten Forschern hatte ausserdem seine Messungen der Assimilationsenergie in dem spectral zerlegten Lichte graphisch dargestellt[3] und fand, dass die Curve der Assimilationsthätigkeit mit derjenigen der optischen Helligkeit einen übereinstimmenden Gang hat. Dass die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile nur durch das Licht und nicht durch die dunkle strahlende Wärme bewirkt wird, hatte schon Sennebier bewiesen.

Die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse des Lichtes glaubten wir zu der Reihe photochemischer Vorgänge zählen zu können, für welche die

---

[1] Phil. trans. 1836. 149.

[2] Phil. Mag. (3) 23, 161. 1843.

[3] Arb. d. bot. Inst. in Würzburg. I, 1. 1872.

Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas als typisch zu betrachten ist. Wie bei Chlorknallgas, haben wir also auch hier in dem spectral zerlegten Lichte das Maximum der Wirkung im Blau und Violett erwartet. Merkwürdiger Weise ist dies aber nicht der Fall. Schon bei Anwendung farbiger Gläser kann man sich leicht überzeugen, dass diese Einwirkung hinter einem gelben und grünen Glase ziemlich schnell von Statten geht, dagegen sehr langsam hinter einem blauen Glase, dass also hier die sogenannten chemischen Strahlen nur eine geringe Wirkung ausüben. Viel besser treten aber diese Beziehungen bei Anwendung des spectral zerlegten Lichtes hervor. Wir lassen nun die Beschreibung der Anordnung unserer Versuche und die zahlenmässige Feststellung der vorhandenen Unterschiede folgen.

Ein Bündel Sonnenstrahlen fiel, reflectirt von dem Glasspiegel eines Heliostaten, durch einen verticalen Spalt auf einer Sammellinse von ungefähr 1·5 Met. Brennweite und, durch diese schwach convergirend gemacht, auf ein mit Schwefelkohlenstoff gefülltes Glashohlprisma, dessen brechender Winkel 50° betrug. Das Spectrum, in dem die bemerkbareren Frauenhofer'schen Linien deutlich zu sehen waren, wurde in einer Länge über 30 Ctm. auf einem Schirm aufgefangen, auf welchem kleine Probegläschen von 0·4 Ctm. innerem Durchmesser befestigt waren. Zu unseren ersten Versuchen haben wir eine grössere Anzahl von Probegläschen nicht nur auf die ganze Strecke des sichtbaren Spectrums, sondern auch auf den ultrarothen und ultravioletten Theil desselben vertheilt. Da uns aber die Erfahrung belehrte, dass jenseits der Frauenhofer'schen Linie *B* in dem dunkelrothen und ultrarothen Theile des Spectrums auch nach stundenlangem Belichten keine Spur von Entfärbung zu bemerken war, und dass von *G* an die Curve der Reactionsgeschwindigkeit sich fast assymptotisch der Abcissenaxe näherte, beschränkten wir uns bei weiteren Versuchen nur auf die Strecke von *B* bis unweit *H*, auf welcher wir neun Gläschen in nahezu gleichen Abständen befestigten. Die abgewogene Quantität des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffes wurde nun mit einigen Tropfen von Brom bei schwachem Gaslichte gefärbt und zu gleichen Theilen über alle Probegläschen vertheilt, wobei ein kleiner Rest der Flüssigkeit immer im Kölbchen als Controle über den mög-

lichen Verlauf der Reaction ausserhalb des Spectrums beibehalten wurde. Die Zeit des Anfanges der Belichtung wurde notirt und der Verlauf der Entfärbung der Flüssigkeit in den einzelnen Probegläschen bis zum vollständigen Verschwinden des Broms sorgfältig beobachtet. In den Theilen des Spectrums, welche von Brom stark absorbirt werden, also etwa von *E* an, bietet diese Beobachtung keine Schwierigkeit dar, da die hellroth gefärbte und durchsichtige Flüssigkeit in denselben fast schwarz und undurchsichtig erscheint. Auch die letzten Spuren von Brom sind dabei noch als kleine rothbraune in der Flüssigkeit schwebende Wölkchen bemerkbar. Dagegen erfordert das Verfolgen der Entfärbung in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums mehr Aufmerksamkeit und Übung, es ist sogar nothwendig, die dort befindlichen Probegläschen von Zeit zu Zeit bei schwachem Gaslichte zu beobachten, um das Ende der Reaction genau zu bestimmen.

Wir haben auf die genannte Weise die Einwirkung von Brom auf Toluol, Etylbenzol und Metaxylol untersucht.

Toluol.

Mit diesem Kohlenwasserstoffe haben wir 17 Versuche angestellt und alle gaben im Allgemeinen übereinstimmende Resultate. Zahlenmässige Angaben über vier letzte Versuche lassen wir hier folgen.

Der erste und zweite Versuch wurden am 30. October 1886 zwischen 10 und 12 Uhr, der dritte und vierte am 31. October 1886 zwischen 10·5 und 12 Uhr angestellt. Der Himmel schien während der drei ersten Versuche gleichmässig hell und heiter, während des vierten war er etwas matt und verschleiert. Die Temperatur der Zimmerluft war während aller Versuche fast constant und betrug 17·8—19° C. Der Barometerstand betrug während der zwei ersten Versuche 753 Mm., während der zwei letzten 748 Mm. Der Dampfdruck 3·5, respective 4·9 Mm. Der Spalt des Heliostaten war 5 Mm. breit. Zum ersten Versuche verbrauchten wir 27 Grm. Toluol, zum zweiten, dritten und vierten je 21 Grm., jedesmal mit fünf Tropfen Brom angefärbt. In der nachstehenden Tafel I bedeuten die laufenden Zahlen der ersten Columne die neun Probestellen im Spectrum (deren Lage

aus Fig. 1 ersichtlich ist) und t in den einzelnen Versuchen die Reactionsdauer in Minuten.

Tafel I.

Probest.	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$
1	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0
2	31·0	16·0	45·0	11·1	31·0	16·4	19·0	26·3
3	15·0	33·3	15·5	32·2	11·0	45·4	6·0	83·3
4	15·5	32·2	17·0	29·4	10·0	50·0	6·0	83·3
5	16·5	30·3	18·0	27·8	12·0	41·6	6·0	83·3
6	17·0	29·4	25·0	20·0	15·0	33·3	8·0	62·5
7	19·0	26·3	29·0	17·2	17·0	29·4	10·0	50·0
8	27·0	18·5	40·0	12·5	27·0	18·5	14·0	35·7
9	42·0	11·9	55·0	9·1	33·0	15·1	16·0	31·2

Der zur Controle ausserhalb des Spectrums gehaltene Theil der Flüssigkeit zeigte zu Ende der Versuche keine Spur von Entfärbung.

In der Fig. 1 sind die Beziehungen zwischen dem Einflusse der einzelnen Theile des Spectrums bei den erwähnten vier Versuchen graphisch dargestellt. Als Abscissenaxe dient hier das prismatische Spectrum, worin die laufenden Zahlen die Probestellen bedeuten, die Ordinaten bilden die 500-fachen Reciprocitäten der Reactionsdauer in Minuten als Millimeter angebracht.

Etylbenzol.

Neun Versuche, welche wir mit diesem Kohlenwasserstoffe angestellt haben, gaben im Allgemeinen ebenfalls übereinstimmende Resultate. Die beigefügte Tafel II enthält unter t die Reactionsdauer in den einzelnen Theilen des Spectrums aus den letzten vier Versuchen, von denen der erste und zweite am 1. November 1886 zwischen 10·5 und 12·25 Uhr, der dritte und vierte am 3. November zwischen 10·75 und 11·25 Uhr angestellt waren. Der Himmel schien während aller Versuche gleichmässig

hell. Die Temperatur der Zimmerluft betrug 18—20° C, der Barometerstand während der ersten zwei Versuche 745·5 Mm. während der zwei letzten 750·3 Mm. der Dampfdruck 4·9 resp. 3·8 Mm. Die Breite des Heliostatenspaltes betrug beim ersten Versuche 1·5 Mm. bei den drei letzten 5 Mm. Zu allen vier Versuchen verbrauchten wir je 7 Gr. Etylbenzol, jedesmal mit zwei Tropfen Brom angefärbt.

Tafel II.

Probest.	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$		$\frac{100}{t}$	t	$\frac{100}{t}$
1	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0
2	28·0	17·8	39·0	12·8	5·0	20·0	2·82	35·4
3	20·0	25·0	16·0	25·2	5·25	44·4	1·25	80·0
4	20·0	25·0	12·0	41·7	2·0	50·0	1·25	80·0
5	20·5	24·4	13·0	38·4	2·3	46·0	1·70	58·8
6	23·5	21·2	15·0	33·3	2·5	40·0	1·80	55·5
7	26·0	19·4	21·0	23·8	2·75	36·3	2·25	44·4
8	28·5	17·5	32·0	15·6	3·0	33·3	2·50	40·0
9	32·0	15·6	40·0	12·5	3·5	27·1	2·82	35·4

Der zur Controle ausserhalb des Spectrums gehaltene Theil der Flüssigkeit zeigte auch hier zu Ende der Versuche keine Spur von Entfärbung.

In der zweiten Columne des dritten und vierten Versuches führen wir anstatt der fünfhundertfachen Reciprocität der Reactionsdauer nur die hundertfache an. Wie nämlich aus der Fig. 2 zu ersehen ist, ging bei denselben die Reaction so schnell von Statten, dass die entsprechenden Curven auch ohnedem weit über die zwei ersten hervorragen.

Metaxylol.

Mit diesem Kohlenwasserstoffe haben wir im Mai 1886 mehrere Versuche angestellt. Weil dieselben zu den ersten

unserer Versuche gehören und nur probeweise angestellt waren, war ihre Anordnung noch nicht so constant, wie bei den späteren. Die Quantität des zu den einzelnen Versuchen angewendeten Kohlenwasserstoffes und der Bromtropfen sind nicht notirt worden. In Tafel III und Fig. 3 theilen wir die Resultate zweier von diesen Versuchen mit, um einen Beweis zu liefern, dass auch bei diesem Kohlenwasserstoffe mit zwei Seitenketten der Einfluss der einzelnen Theile des Spectrums der nämliche ist, wie bei Toluol und Etylbenzol.

Tafel III.

Probest.	Versuch I		Versuch II	
	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$
1	∞	0·0	∞	0·0
2	28·0	16·4	14·0	35·7
3	5·0	100·0	5·0	100·0
4	6·0	83·3	5·0	100·0
5	8·0	62·5	8·5	58·8
6	14·0	35·7	17·0	29·4
7	22·0	22·7	26·0	19·2
8	29·0	17·0	33·0	15·1
9	—	—	40·0	12·5

Aus allen den angeführten Untersuchungen folgt, dass das Maximum der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe in dem gelben und gelbgrünen Theile des prismatischen Sonnenspectrums liegt, wobei es gegen Violett viel langsamer abnimmt als gegen Roth. Die blauen und violetten Strahlen üben nur einen ganz geringen Einfluss aus und die dunkelrothen gar keinen. Alle Reactionscurven besitzen den nämlich Charakter, wie die von Pfeffer gegebene Curve der Assimilationsenergie des Kohlenstoffes durch die grünen Pflanzentheile und zeigen auch einen ziemlich übereinstimmenden Gang mit der Curve der Lichtintensität im Spectrum. Freilich ist der

Charakter unserer Messungen ein individueller, wir haben nämlich die Untersuchungen nicht mit einem normalen Sonnenspectrum ausführen können, weil unser Interferenzgitter ein für diesen Zweck zu schwaches Spectrum lieferte. In diesem Falle würden nämlich in Folge der gleichmässigen Vertheilung der Energie im Spectrum unsere Reactionscurven langsamer gegen Roth abnehmen und ihre Maxima sich mehr nach der Seite der schnellen Schwingungen ausdehnen, aber ganz dieselben Veränderungen würde unzweifelhaft auch die von Pfeffer gegebene Curve der Assimilationsenergie der Pflanzen erleiden. Ausser dem Maximum zwischen *D* und *E* ist noch eine auffallende Convexität in der Umgebung von *F* bemerkbar. Dass dieselbe nicht etwa von Beobachtungsfehlern herrührt, beweist schon der Umstand, dass sie bei allen Curven wiederkehrt. Wir bringen hier in Erinnerung, dass auch bei der graphischen Darstellung der Untersuchungen von Bunsen und Roscoe über Chlorknallgas neben dem Maximum zwischen *G* und *H* noch ein anderes kleineres bei I sehr deutlich hervortritt.

Es ist merkwürdig, dass manchmal bei einem und demselben Kohlenwasserstoffe die Einwirkung so schnell von Statten geht, dass die entsprechende Reactionscurve weit über die anderen hervorragt. Besonders auffallend ist dies beim vierten Versuche mit Toluol und beim dritten und vierten mit Etylbenzol. Die Erscheinung liess sich durch keine von der Anordnung unserer Versuche abhängige Umstände deuten.[1]) Dass dieselbe von den übrigens ganz geringen Schwankungen der Temperatur der Zimmerluft unabhängig war, haben wir durch zwei Reihen besonderer Versuche festgestellt, bei denen wir ziemlich grosse Unterschiede der Temperatur herstellten. Wir haben nämlich die Probegläschen mit Toluol und Brom in einem langen und schmalen gläsernen Wasserbade befestigt, dessen Temperatur in der einen Reihe von Versuchen bei 3—4° C, und in der anderen bei 50—60° C, gehalten wurde, und unter sonst gleichen Umständen fanden wir keine sehr bedeutenden Unterschiede in der Reactions-

[1] Es schien uns zwar, dass vorhergehendes Aufbewahren des Kohlenwasserstoffes durch längere Zeit im Dunklen die Reaction beschleunigt, indess fehlen uns so genaue Beobachtungen, um in der Hinsicht Sicherheit gewinnen zu können.

dauer. Es ist zu bemerken, dass in den beiden Reihen von Versuchen auch der Charakter der Reactionscurven unverändert blieb, sie zeigten nämlich immer ein Maximum zwischen *D* und *E*, und eine hervortretende Convexität in der Umgebung von *F*. Wahrscheinlich ist die Ursache der Erscheinung in der während der einzelnen Versuche verschiedenen Intensität des Sonnenlichtes zu suchen, leider fehlten uns aber gänzlich Apparate, derer wir uns zur gleichzeitigen Bestimmung derselben bedienen könnten.

Vergleicht man den Gang der Reactionscurven bei den angeführten Versuchen mit dem Absorptionsspectrum des Bromdampfes, so sieht man, dass die Einwirkung eben durch diese Strahlen ausgeübt wird, welche von Brom absorbirt werden. Jenseits der Linie *B* im dunkelrothen Theile des Spectrums, welcher von Brom nicht absorbirt wird, bemerkt man nämlich auch nach stundenlangem Belichten keine Spur von Einwirkung, ebenso wie bei vollkommenem Abschluss des Lichtes. Das Maximum der Wirkung wird aber nicht von diesen Wellen ausgeübt, welche von Brom am vollständigsten absorbirt werden. Von den zahlreichen Linien, welche das Absorptionsspectrum des Bromdampfes zeigt, treten nämlich nach Beobachtungen früherer Forscher die Linien im Grünblau und Blau viel deutlicher hervor, als im Gelbgrün und Orange, und bei Anwendung kleiner Spectralapparate mit schwacher Dispersion bemerkt man sogar nur eine einseitige Auslöschung des Lichtes im Blau und Violett. Die Ursache dieser Erscheinung liegt also in den verschiedenen Beziehungen zwischen der optischen und der chemischen Extinction, indem der chemisch verbrauchte Antheil des durch Brom absorbierten Lichtes unabhängig ist von der Stärke der Absorption in den einzelnen Theilen des Spectrums. Die Resultate unserer Versuche stehen also in dieser Hinsicht im Einklang mit den Beobachtungen früherer Forscher. Es hatte nämlich schon Draper bewiesen, dass die Hauptarbeit bei der Assimilation des Kohlenstoffs durch die grünen Pflanzentheile nicht vom rothen Lichte des Spectrums geleistet wird, wiewohl die alkoholischen und ätherischen Lösungen des Chlorophyllfarbstoffes gerade in diesem Theile des Spectrums sehr scharfe und dunkle Absorptionsbänder zeigen. Auch Jodsilber zeigt neben *G* ein

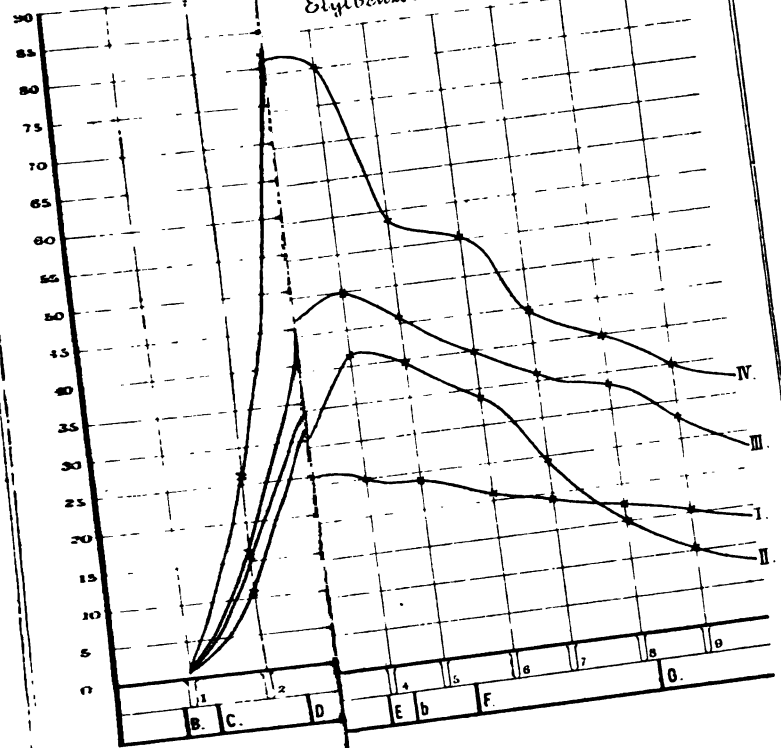
ausgeprägtes Maximum der Lichtwirkung, während gerade an dieser Stelle die optische Absorption nur gering ist.

Schliesslich wollen wir noch den Vorgang der Energieänderung bei den von uns untersuchten photochemischen Reactionen, sowie die wahrscheinliche Deutung der letzteren in Betracht ziehen. Es hatte bereits der eine von uns angegeben, dass bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Mitwirkung des Lichtes sehr viel Wärme frei wird, dass also der Vorgang der Substitution der Wasserstoffatome in den Seitenketten dieser Kohlenwasserstoffe durch Brom unter starker Energieentbindung stattfindet. Aber ebenso wie bei der Umsetzung von Chlorknallgas in Chlorwasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes, ist auch hier der Vorgang der Wärmeentbindung nur ein secundärer und rührt ausschliesslich von der vorhandenen chemischen Energie zwischen Brom und Wasserstoff. Die von den Sonnenstrahlen in der verhältnissmässig kurzen Zeit der Reactionsdauer gespendete Energie ist nämlich im Verhältnisse zu der bei der Einwirkung entwickelten Wärmemenge nur sehr klein, und leistet nur insoferne Arbeit, als sie die Brommoleküle in einen zu der erwähnten Einwirkung erforderlichen labilen Zustand versetzt. Die erste Ursache der Wirkung des Lichtes ist also auch hier Energieaufnahme. Und ebenso wie Chlorknallgas bei Abschluss des Lichtes sich erst dann in Chlorwasserstoff umsetzt, wenn die Chlormoleküle durch entsprechende Erhöhung ihrer Temperatur in den erforderlichen labilen Zustand versetzt werden, ebenso erfolgt auch bei Abschluss des Lichtes die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe in derselben Richtung wie unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen erst in der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe, entsprechend dem Beilstein'schen Reactionsprincip.

J. Schramm u. J. Spectrum.

Fig. 2.

Äthylbenzol.



Druck v. J. Barth, Wien.

Autor del. Ph. Lith. v. J. Bar

Über eine Methode zur Bestimmung der Galvanometerconstante.

Von Prof. Dr. A. Wassmuth und Dr. G. A. Schilling in Czernowitz.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

Die im Nachfolgenden beschriebene Methode zur Ermittlung der dynamischen Galvanometerconstante beruht wesentlich darauf, dass man das magnetische Moment M eines durch einen Strom magnetisirten Eisenstabes sowohl durch Ablenkungsversuche wie auch durch Inductionsströme bestimmt und nun durch Gleichstellung dieser für das Moment erhaltenen Werthe eine Relation bekommt, aus der sich die Galvanometerconstante (im Verhältniss zur horizontalen Componente H des Erdmagnetismus) durch unschwer zu messende Grössen finden lässt.

Durch Änderung der Stromstärke, respective des Momentes und durch Anwendung verschiedener Eisenstäbe kann man in kurzer Zeit eine grosse Zahl von Beobachtungen für dieselbe Grösse erlangen. In dieser Hinsicht hätte die neue Methode vor der gewöhnlich gebrauchten, wo ein Erdinductor um 180° gedreht wird, entschieden einen grossen Vorzug; es wäre selbst ganz gut denkbar, dass man umgekehrt nach dieser Methode unter Einschaltung eines Erdinductors die sonst nicht leicht zu ermittelnde Fläche desselben scharf bestimmen könnte.

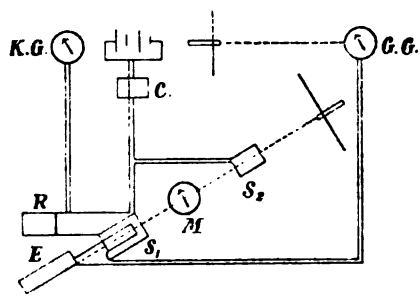
Alles hängt demnach von dem Nachweise ab, dass sich unter gewissen Voraussetzungen trotz secundärer Einflüsse (inducirte Ströme im Innern des Eisens, remanenter Magnetismus, schnelleres oder langsameres Wechseln des Stromes, selbst ungleichmässige Vertheilung des Magnetismus), für den auf beide Arten gemessenen Magnetismus gleiche Werthe ergeben. Diesen

[1] Stellt man sich vor, dass der Erdinductor festgehalten und der Magnetismus der Erde plötzlich in den entgegengesetzten verändert wurde, so erkennt man sofort die Ähnlichkeit beider Methoden.

Nachweis führen wir in der Art, dass wir für ein der Theorie nach constantes Verhältniss von Ablenkungen — es wird dieser Quotient mit $(\alpha : \beta)$ bezeichnet — bei Änderung der Stromstärke und mit verschiedenen Stäben auch nahe constante Zahlen erhalten. Mit Hilfe eines Erdinductors konnten auch die absoluten Werthe der Galvanometerconstanten verglichen werden.

Versuchsanordnung.

a) Ablenkungsversuche. Westlich von einem unifilaren Magnetometer M[1] befand sich in einer mittleren Distanz $r =$ 528 Mm. eine Magnetisirungsspirale S_1, die bei einer Länge von 249·2 Mm. und einem mittleren Radius von 14·554 Mm. fünf



Lagen Draht von zusammen 421 Windungen aufwies. Für die mittlere magnetisirende Kraft x erhält man hieraus bei der Stromstärke i den Werth $x = 21{\cdot}09 \times i$ und zeigt zugleich die Rechnung, dass für die längsten Stäbe die magnetisirende Kraft von der Mitte bis zu den Enden nur um $1{\cdot}7\,\%$ abnimmt, so dass man eine homogene Magnetisirung als nahe erreicht voraussetzen kann. Die Wirkung der Spule selbst auf das Magnetometer war durch eine zweite S_2 in der Ostlage vollständig compensirt. Die gehörig reducirten Ablenkungen β wurden mit Spiegel und Fernrohr (Scaladistanz $B = 2400$ Mm.) ausgeführt und wurde stets nach Umkehrung des Stromes abgelesen. Das magnetische Moment des Eisenstabes war demnach gegeben durch:

$$M = \frac{H}{4} \frac{r^3}{1 + \frac{x}{r^2}} \cdot \frac{\beta}{2B} \qquad 1)$$

[1] Von Hartmann einer Kohlrausch'schen Tangentenboussole beigegeben.

Hiebei ist $\varkappa = \frac{6}{5}(a^2 - b^2) - \frac{1}{2}l'^2$ gesetzt, worin a und b die Halbaxen des ellipsoidisch angenommenen Stabes und $l' = 16$ Mm. die Poldistanz der Nadel des Magnetometers vorstellen. So erhält man z. B. für den Stab I (Länge 153·8 Mm., Dicke 3·2 Mm., Gewicht 8534·3 Mgr.)

$$\varkappa = 6965 \cdot 2, \quad 1 + \frac{\varkappa}{r^2} = 1 \cdot 025$$

und für den Stab VII (Länge 159 Mm., Dicke 1·68 Mm., Gewicht 2397·5 Mgr.)

$$\varkappa = 7455 \cdot 45, \quad 1 + \frac{\varkappa}{r^2} = 1 \cdot 027.$$

Die Stärke des magnetisirenden Stromes wurde mit Hilfe eines in einer Nebenschliessung (Shunt) liegenden kleinen Kohlrausch'schen Galvanometers (*K. G.*) gemessen, dessen Reductionsfactor mittels einer Tangentenboussole bestimmt wurde; war N die Ablesung (in Millimeter) am Galvanometer, so konnte nahe $i = \frac{1}{80}N$ (Ampère) gesetzt werden.

b) Inductionsversuche. Um eine in der Magnetisirungsspirale befindliche und mit ihr coaxiale Glasröhre waren 337 Windungen eines dünnen Drahtes in einer Länge von 242 Mm. gewickelt, so dass für die Längeneinheit $n = \frac{337}{242} = 1 \cdot 39256$ Windungen entfielen. Der in dieser Inductionsrolle bei dem Wechsel des Magnetismus inducirte Strom durchlief ausser einem Erdinductor (*E*) die Windungen eines durch Ring, Stab und Quereisen hoch astasirten Galvanometers (*G. G*), für welches eben der Reductionsfactor G zu ermitteln war.

Ist W der Widerstand der inducirten Leitung, (er betrug 126·8 S. E.: bei 15·6°), ferner G die Galvanometerconstante, α der beim Wechsel des Magnetismus beobachtete Ausschlag und $A = 2982$ Mm. die Scaladistanz, so gilt, vorbehaltlich mitzutheilender Correcturen die Gleichung: [1]

[1] Nach Riecke käme links noch ein Factor Σ hinzu; derselbe ist jedoch für unsere Stäbe, — wie die Rechnung zeigte — unbedenklich gleich Eins zu nehmen.

$$\frac{8\pi n M}{W} = G \cdot \frac{\alpha}{2A}, \qquad 2)$$

so dass aus 1. und 2. sich ergibt:

$$\frac{G}{H} = \left[\frac{2\pi n}{W} \cdot \frac{r^3}{1+\frac{x}{r^2}} \cdot \frac{A}{B}\right]\frac{\beta}{\alpha} \qquad 3)$$

Wird schliesslich zur Controle der Messungen der Erdinductor von der Fläche $F = 9894000\,\text{Mm}^2$. in bekannter Weise um 180° um eine verticale Axe gedreht und dabei an dem untersuchten Galvanometer der dem einfachen Stoss entsprechende Ausschlag γ beobachtet, so gilt die Beziehung:

$$\frac{G}{H} = \frac{4F}{W} \cdot \frac{A}{\gamma} \qquad 4)$$

wenn man, was leicht zu erreichen ist, annehmen darf, dass die horizontale Componente an dem Orte des Erdinductors wie in der Nähe des Magnetometers denselben Werth besitzt. (Die Gleichstellung der Ausdrücke 3 und 4 würde, wie angegeben, die Stromfläche F und zwar unabhängig vom Widerstande W und dem Abstande A ergeben, da

$$F = \pi n \frac{r^3}{1+\frac{x}{r^2}} \frac{\beta}{2B} \cdot \frac{\gamma}{\alpha} \quad \text{wäre.)}$$

Was, abgesehen von den noch zu verbessernden β und γ, die möglichen Fehler betrifft, so erhellt aus 3), dass ein Fehler von r in dreifacher Vergrösserung in Rechnung tritt; dieser Umstand verliert indess dadurch an Bedeutung, dass diese Abstände naturgemäss ungemein gross genommen werden. So ist z. B. für den obigen Werth von $r = 528$ das Maximum des möglichen Fehlers zu 0·5 Mm. anzunehmen, was einem Fehler von nicht einmal 0·3% im Endresultate gleich käme. Die übrigen Grössen, wie n, W, α, β, A und B gehen einfach in die Rechnung und gestatten leicht eine scharfe Messung.

c) Ermittlung der vorzunehmenden Correcturen. Infolge Beschränktheit der zu Gebote stehenden Localitäten mussten das Magnetometer mit den beiden Spulen, sowie das

hoch astasirte Galvanometer in geringer Distanz von einander, (ungefähr 4 Meter) in demselben Zimmer aufgestellt werden. Da der magnetisirte Stab VII auf die Galvanometernadel ablenkend eingewirkt hätte, so wurde, um dies zu verhüten, ein Theil des Hauptstromes durch eine kleine (sogenannte zweite) Compensationsspule geschickt. Letztere lag westlich vom Galvanometer in einer Entfernung von 1 Meter, und konnte so, da sich in ihr der Strom gleichzeitig mit der Magnetisirung umkehrte, bewirkt werden, dass die Ruhelage der Galvanometernadel auch bei wechselnder Magnetisirung nahezu erhalten blieb. Für den Stab I war die Aufstellung dieser zweiten Compensationsspule nicht nothwendig, da dieser Stab sich mit den beiden übrigen Spulen in der Wirkung auf die Galvanometernadel zufällig gerade compensirte.

Vor jeder Beobachtung wurden nun, während sich kein Stab in der Magnetisirungsspirale befand, sowohl 1. bei geschlossener als auch 2. bei offener Inductionsleitung jene momentanen Ablenkungen notirt, welche die Galvanometernadel vom G. G. bei dem Wechsel des Stromes aufwies; die Differenz beider Ablenkungen (die sich, da dieselben entgegengesetzte Richtung hatten, durch Addition ergab) entsprach dann jenem Strome, der durch die Magnetisirungsspule direct in der Inductionsspule erzeugt wurde. So z. B. fanden wir am 8. Februar 1887 folgende Werthe, wobei der Index r oder l sich auf die Commutatorstellung bezieht, $\gamma = 53 \cdot 1$ war und die zweite Compensationsspule vor dem G. G. lag

Inductionsleitung geschlossen: r $497 \cdot 0 - 489 \cdot 2 = +7 \cdot 8$,
l $498 \cdot 0 - 506 \cdot 0 = -8 \cdot 0$
„ „ geöffnet: r $495 \cdot 4 - 497 \cdot 0 = -1 \cdot 6$,
l $496 \cdot 3 - 494 \cdot 7 = +1 \cdot 6$.

Es war daher die ganze mittlere Correctur $7 \cdot 9 + 1 \cdot 6 = 9 \cdot 5$, die der Stromstärke $N = 90 \cdot 6$ entsprach. Da sich nun zeigen liess, dass diese Correcturen den Stromstärken N[1] direct proportional waren, so liess sich hieraus für jedes abgelesene α die subtractiv zu nehmende Correction leicht berechnen; dieselbe

[1] D. i. nahe dem Moment.

war also in dem obigen Falle $C_7 = \frac{9 \cdot 5}{90 \cdot 6} N = 0 \cdot 105\, N$. Diese so ermittelten Correcturen erwiesen sich — gleiche Empfindlichkeit des Galvanometers, d. i. gleiches γ vorausgesetzt — bei wiederholter Bestimmung als nahe constant. So erhielten wir z. B. (reducirt auf $\gamma = 53 \cdot 0$)

am	7. Dec. 1886 . . .	$C_7 : N = 0 \cdot 1043$
	8. Febr. 1887	$0 \cdot 1057$
	1. März „	$0 \cdot 1051$
	3. „ „	$0 \cdot 1055$
	7. „ „	$0 \cdot 1038$
	8. „ „	$0 \cdot 1050$
	15. „ „	$0 \cdot 1065$
	d. i. im Mittel	$C_7 : N = 0 \cdot 1051.$

Für den zweiten Fall, wo die zweite Compensationsspule mit Rücksicht auf den Stab I nicht da war, erhielten wir z. B. am 8. März 1887 bei $\gamma = 53 \cdot 0$:

Inductionsleitung geschlossen:	r	$558 \cdot 1 - 551 \cdot 2 = +6 \cdot 9;$
	l	$560 \cdot 9 - 567 \cdot 7 = -6 \cdot 8$
„ „ offen:	r	$557 \cdot 0 - 560 \cdot 7 = -3 \cdot 7;$
	l	$558 \cdot 6 - 555 \cdot 0 = +3 \cdot 6$

dabei war $N = 89 \cdot 4$, so dass die Correctur:

$$C_1 = \frac{10 \cdot 5}{89 \cdot 4} N = 0 \cdot 117\, N \text{ war.}$$

Wurden auch hier die Correcturen auf die gleiche Empfindlichkeit $\gamma = 53 \cdot 0$ reducirt, so fand sich:

am	7. Dec. 1886	$C_1 : N = 0 \cdot 1233$
	31. Jänn. 1887	$0 \cdot 1239$
	1. Febr. „	$0 \cdot 1258$
	3. „ „	$0 \cdot 1235$
	3. „ „	$0 \cdot 1190$
	8. „ „	$0 \cdot 1233$
	7. März „	$0 \cdot 1203$

8. März	1887	0·1174
9.	„ „	0·1167
15.	„ „	0·1155

woraus als Mittel $C_1 = 0 \cdot 12087 \,.\, N$ resultirt; hiefür kann unbedenklich $C_1 = 0 \cdot 121 \; N$ gesetzt werden.

Weitere Correcturen an den Werthen von α und β einzuführen, hielten wir nicht für nothwendig. So konnten wir z. B. nach den Formeln von Warburg[1] für die im Innern der Eisenstäbe inducirten Ströme eine obere Grenze berechnen und fanden so, dass der Einfluss dieser Ströme hier zu vernachlässigen sei. Nicht magnetisirbare Metallstäbe an Stelle der Eisenstäbe gebracht, bestätigten das eben Gesagte.

Das Wechseln des Stromes geschah mit Hilfe eines Quecksilber-Commutators C in möglichst gleichem und langsamen Tempo und wurde vor jeder Beobachtung 15mal gewechselt. Es zeigten eigene Versuche, dass der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ nur um Weniges kleiner ausfiel, wenn man dann noch mehreremal, etwa 25mal, wechselte und wieder von Neuem $\frac{\alpha}{\beta}$ bestimmte. Wurden die Beobachtungen so ausgeführt, dass nicht beim Wechsel, sondern bei dem Schliessen oder Öffnen des Stromes die Werthe von α und β bestimmt wurden, wobei also der permanente Magnetismus mit ins Spiel kam, so erhielt man doch gleiche Quotienten, sobald aus leicht ersichtlichen Gründen statt eines Werthes von α und β stets ein Paar solcher Werthe verglichen wurden.

Um nachzuweisen, dass der inducirte Strom keine messbare Magnetisirung des Eisenstabes hervorbringe, wurde in die Inductionsleitung eine Spule mit grosser magnetisirender Kraft und einem darin befindlichen starken Eisenstabe eingeschaltet.

Die Ablenkungen am Galvanometer blieben nun gleich, ob der Eisenstab in der Spule lag oder nicht.

Auch an den Werthen von γ (d. i. den durch den Erdinductor bewirkten Ablenkungen) war eine Correctur anzubringen. Die Öffnung und Schliessung der Leitung bei der Drehung des

---

[1] Wied. Ann. XX.

Erdinductors geschah nämlich nicht in den Stellungen, wo die Ebene des Erdinductors senkrecht zum magnetischen Meridian lag. Mit Hilfe eines kleinen Winkelmessinstrumentes nebst Compass wurden die genannten Stellungen ermittelt und nach der bekannten Formel

$$E = HF(\cos\varphi_1 - \cos\varphi_0)$$

gefunden, dass jedes beobachtete γ mit 1·0173 zu multipliciren sei.

Versuchsresultate.

Von Beobachtungen, die einer älteren Periode angehören, mögen kurz die folgenden besprochen werden.

Wir erhielten z. B. am 26. October 1886
mit dem Stab VII als Mittel aus vier
wenig verschiedenen Werthen.....für $q = \alpha : \beta = 0{\cdot}7565$
hierauf mit dem Stab V[1] als Mittel aus
sechs wenig verschiedenen Werthen.. 0·7529
und wieder mit dem Stab VII als Mittel
aus vier wenig verschiedenen Werthen 0·7575
d. i. ziemlich übereinstimmende Zahlen.

Das Maximum der Stromstärke betrug dabei etwa $\frac{1}{8}$ Ampère.

In gleicher Weise fanden wir am 2. November 1886 mit dem Stabe VII. . $q = 0{\cdot}7442$ und $\gamma = 51{\cdot}9$ und am 6. November mit demselben Eisen $q = 0{\cdot}7128$ und $\gamma = 47{\cdot}75$. Das Verhältniss von γ zu q ist im ersten Falle 69·74 und im zweiten Falle in der That nahe gleich, nämlich 69·79.[2]

In den nun folgenden Angaben soll, wie schon erwähnt, N sich auf die Stromstärke, α (mit der anfangs ersichtlich gemachten Correctur) auf den Inductionsstrom, β auf die dauernde Ablenkung beziehen, und γ den schon corrigirten Werth des durch den Erdinductor erzielten Ausschlages angeben; bei der Bildung dieser Zahlen wurde stets das Mittel aus mehreren beobachteten

[1] Gewicht 3338·2 Mgr. Länge 159·0, Dicke etwa 2 Mm.

[2] Eine absolute Vergleichung mit dem Erdinductor ist hier nicht zulässig, da damals ausser der horizontalen Componente H noch andere magnetisirende Kräfte einwirkten, die erst später beseitigt wurden.

Werthen genommen und die entsprechende Reduction auf die Tangente durchgeführt. Mit dem Werthe von 126·8 S. E. für den Widerstand bei 15·6° berechnet sich die Galvanometerconstante G aus $\frac{\alpha}{\beta}$ und γ für den Stab I aus:

$$\log \frac{G}{H} = 0{\cdot}11565 - 3 - \log \frac{\alpha}{\beta} \qquad 1)$$

$$\log \frac{G}{H} = 0{\cdot}99413 - 2 - \log \gamma. \qquad 2)$$

Wäre die Temperatur $\tau°$ über 15·6°, so müsste in beiden Gleichungen rechts $\log(1+\alpha\tau)$ abgezogen werden, falls α den Coëfficienten der Änderung der Widerstandseinheit mit der Temperatur angibt. Es mag hervorgehoben werden, dass sich die Temperatur im Allgemeinen nicht bedeutend änderte.

Die Subtraction der obigen Gleichungen liefert

$$\log \gamma = 1{\cdot}87848 + \log \frac{\alpha}{\beta}. \qquad 3)$$

Diese Relation wurde zur Controle der Messungen benützt und gilt unabhängig vom Widerstande, sobald bei der Bestimmung von γ und $\frac{\alpha}{\beta}$ dieselbe Temperatur herrschte.

Für den Stab VII ist wegen des grösseren $\varkappa = 7455{\cdot}45$ in der Gleichung 1) statt 0·11565 die Zahl 0·11493 und in der Gleichung 3) statt 1·87848 die Zahl 1·87920 zu setzen, oder anders ausgedrückt: sollen die Formeln 1) und 3) auch für den Stab VII gelten, so ist der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$, wie ihn der Versuch für diesen Stab ergab, um 0·17% zu erhöhen.

Nr. 1. Beobachtungen vom 1. Februar 1887 mit dem Stabe I. Derselbe war gut ausgeglüht und zeigte keinen permanenten Magnetismus. Für denselben war die Correctur

$$C_1 : N = 11{\cdot}8 : 103{\cdot}8 = 0{\cdot}1137$$

und der Erdinductor gab den corrigirten Werth $\gamma = 48{\cdot}74$.

N	α	β	$\alpha : \beta$
26·3	42·9 — 3·0 = 39·9	62·5	0·6384
33·5	59·9 — 3·81 = 56·09	87·86	0·6384
41·6	79·75— 4·73 = 75·02	116·77	0·6425
54·2	116·36— 6·17 = 105·19	163·42	0·6436
64·4	135·38— 7·33 = 128·05	198·7	0·6444
79·1	170·84— 9·00 = 161·84	251·4	0·6437
102·4	225·86—11·66 = 214·2	331·3	0·6465

Hieraus findet man den mittleren Quotienten $q = \alpha : \beta =$ 0·6425 mit einer Maximalabweichung unter 0·6%, und einem mittleren Fehler 0·0012 d. i. 0·18% und erhält hiemit aus der Gleichung 3: $\gamma = 48·65$ während die Beobachtung ergab $\gamma =$ 48·74, die beiden Werthe von γ unterscheiden sich um 0·18%.

Nr. 2. Beobachtung mit dem ausgeglühten Stab I. am 3. Februar 1887.

Correctur: 11·4 : 102·9 = 0·1111.

N	α	β	$\alpha : \beta$
18·9	30·9 — 2·1 = 28·8	45·1	0·6386
26·1	46·8 — 2·9 = 43·9	68·6	0·6399
33·2	64·5 — 3·7 = 60·8	94·8	0·6413
41·2	84·14— 4·6 = 79·54	124·01	0·6414
46·5	97·92— 5·17 = 92·75	143·96	0·6443
53·7	116·30— 5·97 = 110·33	171·03	0·6451
57·2	124·39— 6·36 = 118·03	183·43	0·6435
63·3	140·62— 7·03 = 133·59	207·18	0·6448
68·5	153·45— 7·60 = 145·85	226·16	0·6449
77·6	176·79— 8·60 = 168·19	260·74	0·6450
84·7	194·40— 9·40 = 185·00	287·60	0·6433
98·8	231·14—10·98 = 220·16	341·20	0·6447

Das Mittel für den Quotienten $\alpha : \beta$ ergibt sich zu 0·6431 und die Maximalabweichung davon zu 0·7%; der mittlere Fehler des Resultates ist 0·0007, d. i. 0·11%.

Mit diesem Werthe von q erhält man $\gamma = 48 \cdot 69$ während die Beobachtung ein $\gamma = 48 \cdot 43$ ergab; der Unterschied beträgt 0·5%.

Nr. 3. Beobachtung vom 8. Februar 1887. Stab VII.

Correctur 9·5 : 90 6 = 0·1063.

N	α	β	$\alpha : \beta$
32·7	47·0 — 3·4 = 43·6	61·1	0·7136
39·9	65·5 — 4·2 = 61·3	85·75	0·7149
51·4	90·2 — 5·4 = 84·8	117·83	0·7197
60·8	108·1 — 6·4 = 101·7	140·60	0·7233
66·2	115·05 — 6·95 = 108·1	149·74	0·7217
74·7	124·74 — 7·84 = 116·9	162·57	0·7191
80·7	131·03 — 8·47 = 122·56	170·20	0·7201
93·6	140·60 — 9·83 = 130·77	182·60	0·7162

Als mittleren Werth des Quotienten q findet man die Zahl 0·7186 mit einer Maximalabweichung von 0·7% und einem mittleren Fehler 0·0012, d. i. 0·17% und erhält hieraus $\gamma = 54 \cdot 41$ statt des beobachteten $\gamma = 54 \cdot 23$; dieser Unterschied entspricht 0·36%.

Unmittelbar darauf erfolgte eine Bestimmung mit dem Stabe I. Für denselben ergaben sich folgende Werthe:

N	α	β	$\alpha : \beta$
18·0	31·32	44·2	0·7086
25·2	47·55	67·0	0·7097
32·7	64·71	91·36	0·7083
40·1	85·32	119·97	0·7112
45·6	98·61	138·30	0·7130
52·2	115·70	162·30	0·7129
61·4	139·39	196·17	0·7106

Hieraus ergibt sich als Mittelwerth für $\alpha:\beta = 0{\cdot}7106$ mit einer Maximalabweichung von $^1/_3\,\%$; der mittlere Fehler des Resultates ist 0·0007, d. i. 0·1 %. Mit diesem Werthe von $\alpha:\beta$ erhält man $\gamma = 53{\cdot}72$ statt des beobachteten $\gamma = 54{\cdot}03$ (Differenz $< 0{\cdot}6\,\%$). Der Mittelwerth der mit den Stäben VII und I erhaltenen Werthe $\gamma = {}^1/_2(54{\cdot}41 + 53{\cdot}72) = 54{\cdot}07$ stimmt gut mit dem Mittel $\gamma = 54{\cdot}13$ der beobachteten Werthe. (Differenz 0·1 %.)

Nr. 4. Beobachtung vom 3. März 1887.

Zuerst Stab VII. Correctur $C_7 : N = 0{\cdot}1073$.

N	α	β	$\alpha:\beta$	t
37·3	59·65	82·88	0·7197	16·2
43·6	70·02	97·26	0·7199	
49·4	82·04	114·00	0·7197	16·6
57·7	96·38	133·95	0·7195	
68·8	112·16	155·54	0·7211	16·7
73·4	118·56	164·11	0·7224	
85·7	127·68	177·32	0·7200	16·8

Mittel der Werthe $\alpha:\beta = 0{\cdot}7203$ mit einer Maximalabweichung kleiner als 0·2 %, und einem mittleren Fehler 0·0004, d. i. 0·05 %. Hiemit wird $\gamma = 54{\cdot}54$, während die Beobachtung $\gamma = 54{\cdot}84$ ergab. (Differenz 0·6 %.)

Hierauf folgte Stab I; Correctur: 0·1188.

N	α	β	$\alpha:\beta$	t
24·4	46·57	65·2	0·7143	17·0
31·8	63·32	88·3	0·7171	
38·3	81·85	114·05	0·7177	
43·0	94·71	131·92	0·7179	16·9
57·2	132·03	183·37	0·7200	
68·1	162·23	226·55	0·7161	17·1
73·7	174·53	244·00	0·7153	
84·2	202·82	284·07	0·7140	17·2

Mittel der Werthe von $\alpha : \beta = 0{\cdot}7167$ (Maximalabweichung $< 0{\cdot}5\%$), mittlerer Fehler 0·0007, d. i. $0{\cdot}10\%$ und hieraus $\gamma = 54{\cdot}18$, während die Beobachtung $\gamma = 53{\cdot}83$ ergab. (Differenz $0{\cdot}6\%$.)

Das Mittel aus den aus VII und I berechneten Werthen für γ ist 54·36 und der mittlere Werth aus den Beobachtungen mit dem Erdinductor 54·34.

Die obigen Temperaturangaben beziehen sich auf den Ort des in der Nähe eines Ofens befindlichen Erdinductors; es ist aber wohl anzunehmen, dass sich die mittlere Temperatur der langen inducirten Leitung während der Beobachtung nur wenig verändert hat. Als Beweis hiefür diente die nachfolgende Messung des Widerstandes der inducirten Leitung. Vor Beginn der obigen Messungen erhielten wir ($t = 15{\cdot}2°$) mit Hilfe des Erdinductors unter Anwendung der Multiplicationsmethode ohne oder mit Einschaltung von 100 S. E. die Bögen 223·2 respective 124·3, woraus sich der Widerstand zu 125·67 S. E. berechnet. Eine davon wenig verschiedene Zahl (125·56) hiefür fanden wir nach der Messung mit den Bögen 218·8 und 121·8 ($t = 17{\cdot}2$). Bemerkenswerth ist es auch, dass die grossen Bögen eine Abnahme der Empfindlichkeit um $1{\cdot}27\%$, die kleinen eine solche von $1{\cdot}30\%$ und die einfachen Stösse eine solche von $1{\cdot}9\%$ anzeigen; die Quotienten $\alpha : \beta$ sinken ebenfalls (von Stab VII zu I), indess nur um $0{\cdot}66\%$.

Nr. 5. Beobachtung vom 15. März 1887.
Stab VII. $C_7 : N = 0{\cdot}1074$.

N	α	β	$\alpha : \beta$	t
32·7	46·40	64·60	0·7183	
40·75	63·84	89·25	0·7209	15·0
46·8	75·54	105·20	0·7181	
53·8	89·63	124·32	0·7209	
63·8	105·67	146·37	0·7219	15·0
79·3	122·13	169·29	0·7214	
87·1	127·66	176·62	0·7228	
102·8	137·61	190·70	0·7216	15·1

Mittel aus $\alpha : \beta = 0{\cdot}72074$ (mit einer Maximalabweichung von $0{\cdot}3\%$ und dem mittleren Fehler $0{\cdot}0006$, d. i. $0{\cdot}08\%$). Hieraus wurde berechnet $\gamma = 54{\cdot}57$, während die Beobachtung $\gamma = 54{\cdot}39$ ergab. (Differenz $^1/_3\%$.)

Hierauf Stab I. $C_1 : N = 0{\cdot}1166$.

N	α	β	$\alpha : \beta$	t
25·5	49·20	68·75	0·7157	15·2
32·9	67·90	94·36	0·7196	
40·9	88·84	123·75	0·7179	
46·6	103·12	143·36	0·7193	
53·6	123·06	171·23	0·7187	
61·7	147·93	204·30	0·7240	
78·6	189·61	262·10	0·7234	
86·0	209·24	288·58	0·7250	15·2
101·6	250·86	345·90	0·7252	

Mittel der Quotienten $\alpha : \beta = 0{\cdot}7210$ (Maximalabweichung $0{\cdot}7\%$, mittlerer Fehler $0{\cdot}0012$, d. i. $0{\cdot}17\%$). Man berechnet hiemit $\gamma = 54{\cdot}50$, während die Beobachtung $\gamma = 54{\cdot}49$ (Differenz $0{\cdot}02\%$) ergab.

Jede der fünf vorangehenden Beobachtungsreihen lässt wohl erkennen, dass der Quotient $\alpha : \beta$ als nahe constant anzusehen ist, sind doch die mittleren Fehler der Reihe nach in Procenten vom Mittel:

$$0{\cdot}18;\ 0{\cdot}11;\ 0{\cdot}17, 0{\cdot}10;\ 0{\cdot}05, 0{\cdot}10;\ 0{\cdot}08, 0{\cdot}17;$$

also gewiss sehr gering. Auch die Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Erdinductor ist mit Rücksicht auf die etwas mangelhafte Construction dieses Instrumentes [1] gewiss befriedigend.

Es lässt sich sonach die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Galvanometerconstante (und vielleicht noch mehr zur Bestimmung der Windungs-

[1] Dieser Erdinductor wurde von uns selbst hergestellt und ist nur um eine verticale Axe drehbar.

fläche eines Erdinductors) empfehlen, falls nur gut ausgeglühte Stäbe mit den oben angegebenen Dimensionsverhältnissen gebraucht werden; das Auftreten inducirter Ströme, der Einfluss des permanenten Magnetismus, die Wirkungen des schnelleren oder langsameren Öffnens des Stromes, — Dinge, die sonst wohl zu beachten sind — fallen dann hinweg.

Dass das Ausglühen der Stäbe nöthig sei, zeigen einige Versuche mit den obigen Stäben, bei denen die Quotienten von einem höheren Werthe an gegen einen Grenzwerth hin fallend erhalten wurden; die Übereinstimmung mit den Versuchen am Erdinductor verlangte dann stets auch einen Werth, der unter dem kleinsten beobachteten q lag.

So erhielten wir z. B. am 31. Jänner 1887 beim Aufwärtsmagnetisiren des Stabes I: die Quotienten 0·6827, 0·6725, 0·6606, 0·6601, 0·6568, 0·6623, 0·6533 und 0·6533.

Der Stab wurde hierauf abwärts und noch zweimal auf- und abwärts magnetisirt und dann erhalten:

N	α	β	$\alpha : \beta$	q
18·7	29·82	43 00	0·6935	0·7152
25·6	45·01	65·60	0·6861	0·6894
33·2	61·97	91 96	0·6739	0·6754
41·1	80·76	120·83	0·6684	0·6670
53·9	111·56	168·75	0·6611	0·6594
63·4	135·08	205·48	0·6572	0·6560
78·3	170·04	259·94	0·6541	0·6527
98·0	215·71	332·30	0·6491	0·6500

Die Quotienten sinken um mehr als 6% und lassen sich, wie aus der letzten Colonne zu ersehen ist, durch die empirische Formel $q = a + \frac{b}{\beta}$ in hinreichender Weise wiedergeben; dabei wurde erhalten: $a = 0{\cdot}64033$ und $b = 3{\cdot}22$. Nimmt man nun an, dass der Grenzwerth $a = 0{\cdot}64033$ dem constanten $\alpha : \beta$ entspräche, so erhält man hiemit ein $\gamma = 48{\cdot}40$, während die un-

mittelbar nach der letzten Beobachtung ausgeführte Bestimmung mit dem Erdinductor $\gamma = 48 \cdot 33$ (Differenz $0 \cdot 14\%$) lieferte.

Selbst öfteres Hinauf- und Hinabmagnetisiren änderte an der Erscheinung nichts. So fanden sich am 1. März 1887 mit dem Stabe VII (Temperatur $15 \cdot 2° — 15 \cdot 6°$) die Quotienten

$$0 \cdot 7355,\ 0 \cdot 7292,\ 0 \cdot 7281,\ 0 \cdot 7262,\ 0 \cdot 7245,\ \mathbf{0 \cdot 7238}$$

und nach mehrmaligem Entmagnetisiren und Magnetisiren, (Temperatur constant $15 \cdot 5$)

$$0 \cdot 7300,\ 0 \cdot 7287,\ 0 \cdot 7276,\ 0 \cdot 7284,\ 0 \cdot 7286,\ 7247,\ 0 \cdot 7259,$$
$$\mathbf{0 \cdot 7240.}$$

Die Versuche mit dem Erdinductor ($\gamma = 54 \cdot 74$) würden einen noch kleineren Quotienten nämlich $q = 0 \cdot 7229$ verlangen.

Ein Bündel von sehr dünnen Eisenstäbchen (Blumendraht) wies ebenfalls das Sinken des Quotienten auf. Das Gleiche trat ein, wenn der untersuchte Stab, während der Strom geschlossen blieb, herausgezogen und der dadurch inducirte Strom gemessen wurde. Magnetisirte man rückwärts, d. h. mit sinkenden Stromstärken, so zeigten sich noch mehr ansteigende Quotienten.

Eigene Versuche, bei denen ein Strom theils durch eine Weber-Kohlrausch'sche Tangentenboussole, theils durch das Galvanometer gesendet wurden, zeigten, dass die (statische) Galvanometerconstante als sehr nahe constant innerhalb der gebrauchten Ablenkungen anzusehen war.

Aus Allem dem glauben wir schliessen zu sollen, dass die mitunter eintretende Erscheinung des Fallens der Quotienten (bei dem Aufwärtsmagnetisiren), nicht durch die im Eisen etwa inducirten Ströme oder durch ähnliche Vorkommnisse zu erklären sei. Die Ursache dieser Erscheinung liegt nach unserer Anschauung darin, dass die Magnetisirung des Stabes von der theoretisch vorausgesetzten in Folge Einwirkens der Coercitivkräfte in etwas abweicht.

Gibt man der Magnetisirungsspirale den Index I, der Inductionsspirale den von II und dem Eisen vom Momente m den von III, bezeichnet mit P_1 und P_2 die Coëfficienten der Selbstinduction und mit P_{12}, P_{13} und P_{23} die Coëfficienten der gegenseitigen Induction, ferner mit i_1 und i_2 die Stromstärken, sowie mit w_1 und

w_2 die Widerstände und mit E die elektromotorische Kraft, so gelten bekanntlich die Gleichungen:

$$i_1 w_1 = E - P_1 \frac{di_1}{dt} - P_{12} \frac{di_2}{dt} - P_{13} \frac{dm}{dt}$$

$$i_2 w_2 = \quad - P_2 \frac{di_2}{dt} - P_{12} \frac{di_1}{dt} - P_{23} \frac{dm}{dt},$$

wenn von den Strömen im Eisen abgesehen wird.

Wird also z. B. die Leitung I geschlossen, so wird, weil für $t = 0 : i_1 = 0$, $i_2 = 0$, $m = 0$ und für grosse $t : i_1 = \frac{E}{w_1}$, $i_2 = 0$ und $m = m$ ist in II der Schliessungsstrom:

$$Q_2 = \int_0^t i_2 \, dt$$

entstehen, wobei:

$$w_2 Q_2 = - P_{12} \frac{E}{w_1} - P_{23} m$$

ist; es ist demnach jener Theil von Q_2, der durch den Magnetismus des Eisens entsteht, dem Momente des Eisens direct proportional.

Bei dieser Ableitung läuft indess eine Voraussetzung mit unter, die nach unserem Erachten nicht immer erfüllt zu sein braucht. Es stellt nämlich P_{23} den Coëfficienten der Induction für $m = 1$ vor und es wird weiter angenommen, dass, wenn an einer Stelle des Eisens der Magnetismus auf das n-fache steigt, er an allen übrigen Stellen ebenfalls auf das n-fache anwachse.

Bei nicht ausgeglühten Eisenstäben kann es in Folge Einwirkens der Molekularkräfte nun allerdings vorkommen, dass diese Voraussetzung nur angenähert erfüllt ist. Eine solche von der theoretischen abweichende Anordnung des Magnetismus würde sich in der Einwirkung auf eine Magnetnadel wohl nicht bemerkbar machen (β constant), dagegen müssten die inducirten Ströme kleiner (α kleiner) ausfallen. Das beobachtete Fallen der Quotienten ($\alpha : \beta$) fände hiedurch seine Erklärung.

Bestimmung der Bahn des Kometen 1848 I.

Von **Friedrich Bidschof.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

Der erste und, wenn man von einer Erscheinung des Encke'schen Kometen absieht, einzige Komet des Jahres 1848 wurde am 7. August von Dr. A. C. Petersen in Altona aufgefunden. Er stand im Sternbild des Fuhrmanns, war teleskopisch, aber hell und gut zu beobachten. Da er schon ein Monat später in sein Perihel kam, so liegen nicht viele Beobachtungen vor und ebenso nur spärliche Angaben über seine äussere Erscheinung. Diese kennzeichnen ihn als ein Object von etwa anderthalb Minuten Durchmesser, das keine Spur von einem Schweif zeigte. J. R. Hind hat am 19. August eine Concentration des Lichtes wahrgenommen, wobei der hellste Punkt des Kometen ausserhalb der Mitte lag und sich auf der gegen die Sonne gerichteten Seite befand. In Kremsmünster schien er am 25. August keinen auffallenden Kern zu besitzen, ebenso bezeichnet der Beobachter in Königsberg den Kometen als einen Nebel ohne jede besondere Merkwürdigkeit. Elementensysteme für diesen Kometen berechneten Georg Rümker, Schmidt, Sonntag und Quirling, jedoch ist seine Bahn noch nicht definitiv bestimmt worden. Um eine solche Bestimmung der Bahn zu liefern, habe ich mit dem von Quirling und Sonntag aufgestellten Elementensystem, welches fast die Gesammtheit der Beobachtungen zur Grundlage hat, eine Ephemeride gerechnet, bei welcher die Sonnenorte nach den Tafeln von Hansen und Olufsen, die Reductionselemente nach jenen von Oppolzer neu bestimmt in Verwendung kamen. Das System, welches die heliocentrischen Orte des Kometen lieferte, ist das folgende ekliptikale:

$T = 1848$ September $8{\cdot}082533$ mittl. Berl. Zeit.
$\Omega = 211°32'28''7$
$\pi = 310\ 34\ 38{\cdot}7$ } mittl. Äq. 1848 Aug. $20{\cdot}5$
$i = 84\ 24\ 49{\cdot}9$
$\log q = 9{\cdot}5050568.$
Bewegung: retrograd.

Die hieraus folgende Ephemeride findet man im Folgenden:

Mittlere Greenwicher Zeit	$\mathfrak{A}$ app.	δ app.	log. der Entfernung des ☿ von ☉	Aberrationszeit
August 7·00	6ʰ 11ᵐ 51ˢ·47	+41° 44′ 54″·9	0·09083	10ᵐ 16ˢ
·25	13 11·24	33 47·2	0·08957	
·50	14 31·45	22 28·7	0·08731	
·75	15 52·11	10 59·2	0·08505	
8·00	6 17 13·22	40 59 18·6	0·08279	10 3
·25	18 34·78	47 26·5	0·08052	
·50	19 56·81	35 22·8	0·07824	
·75	21 19·31	23 7·4	0·07695	
9·00	6 22 42·29	40 10 40·1	0·07364	9 51
·25	24 05·76	39 58 0·5	0·07133	
·50	25 29·73	45 8·3	0·06902	
·75	26 54·20	32 3·5	0·06670	
10·00	6 28 19·17	39 18 45·9	0·06438	9 38
·25	29 44·65	5 15·2	0·06205	
·50	31 10·64	38 51 31·1	0·05972	
·75	32 37·16	37 33·5	0·05738	
11·00	6 34 04·22	38 23 22·1	0·05503	9 26
·25	35 31·82	9 56·7	0·05268	
·50	36 59·97	37 54 17·0	0·05032	
·75	38 28·67	39 22·7	0·04796	
12·00	6 39 57·93	37 24 13·6	0·04560	9 14
·25	41 27·76	8 49·5	0·04323	
·50	42 58·17	36 53 10·1	0·04086	
·75	44 29·16	37 15·1	0·03849	
13·00	6 46 00·73	36 21 4·3	0·03612	9 2
·25	47 32·89	4 37·4	0·03374	
·50	49 05·65	35 47 54·2	0·03136	
·75	50 39·02	30 54·4	0 02999	
14·00	6 52 13·01	35 13 37·7	0·02662	8 50
·25	53 47·63	34 57 3·8	0·02425	
·50	55 22·88	38 12·6	0·02188	
·75	56 58·75	20 3·8	0·01951	
15·00	6 58 35·26	34 1 37·1	0·01714	8 39
·25	7 0 12·41	33 42 52·2	0·01478	
·50	1 50·22	23 48·8	0·01242	
·75	3 28·70	4 26·8	0·01006	
16·00	7 5 7·85	32 44 45·8	0·00771	8 28
·25	6 47·68	24 45·7	0·00536	
·50	8 28 19	4 26·1	0·00302	
·75	10 9·38	31 43 46·8	0·00070	
17·00	7 11 51·27	+31 22 47·5	9·99838	8 17

Mittlere Greenwicher Zeit	$\mathcal{R}$ app.	δ app.	log. der Entfernung des ☿ von ☉	Aberrationszeit
August 17·00	7ʰ 11ᵐ 51ˢ·27	+31° 22′ 47″·5	9·99838	8ᵐ 17ˢ
·25	13 33·86	1 28·1	9·99608	
·50	15 17·17	30 39 48·3	9·99379	
·75	17 1·20	17 47·8	9·99150	
18·00	7 18 45·96	29 55 26·3	9·98922	8 6
·25	20 31·46	32 43·6	9·98696	
·50	22 17·70	9 39·6	9·98472	
·75	24 4·71	28 46 14·1	9·98249	
19·00	7 25 52·48	28 22 26·9	9·98028	7 56
·25	27 41·02	27 58 17·9	9·97809	
·50	29 30·35	33 46·9	9·97592	
·75	31 20·49	8 53·8	9·97377	
20·00	7 33 11·44	26 43 38·4	9·97165	7 47
·25	35 3·21	18 0·6	9·96956	
·50	36 55·80	25 52 0·5	9·96749	
·75	38 49·24	25 38·0	9·96544	
21·00	7 40 43·54	24 58 52·7	9·96342	7 38
·25	42 38·71	31 44·7	9·96143	
·50	44 34·76	4 14·2	9·95948	
·75	46 31·71	23 36 21·0	9·95757	
22·00	7 48 29·56	23 8 4·8	9·95570	7 30
·25	50 28·31	22 39 26·1	9·95386	
·50	52 27·98	10 24·9	9·95206	
·75	54 28·57	21 41 1·5	9·95032	
23·00	7 56 30·10	21 11 16·3	9·94860	7 23
·25	58 32·56	20 41 9·3	9·94693	
·50	8 0 35·96	10 40·7	9·94531	
·75	2 40·31	19 40 51·0	9·94375	
24·00	8 4 45·61	19 8 40·5	9·94224	7 17
·25	6 51·86	18 37 9·7	9·94079	
·50	8 59·95	05 18·8	9·93940	
·75	11 7·19	17 33 8·7	9·93806	
25·00	8 13 16·27	17 0 39·7	9·93677	7 11
·25	15 26·30	16 28 52·2	9·93554	
·50	17 37·28	15 54 47·0	9·93437	
·75	19 49·21	21 25·0	9·93327	
26·00	8 22 2·07	14 47 46·7	9·93227	7 7
·25	24 15·86	13 52·9	9·93137	
·50	26 30·55	13 39 44·6	9·93057	
·75	28 46·13	5 22·5	9·92984	
27·00	8 31 2·58	+12 31 47·5	9·92919	7 4

Ehe an eine Vergleichung der wenigen Beobachtungen mit der vorstehenden Ephemeride geschritten werden konnte, erwies es sich als nothwendig, die Orte der Vergleichsterne zu controliren, wobei es gelang, die sämmtlichen benützten Sterne ziemlich sicher zu bestimmen, da mir die Herren: Professor E. Becker in Gotha, Professor J. Adams in Cambridge, J. Bossert in Paris die Meridianbeobachtungen der betreffenden Sterne gütigst mittheilten, während Herr Dr. S. Oppenheim in Wien die Freundlichkeit hatte, einige Sterne, die ungenügend bestimmt schienen, am Meridiankreise der Wiener Universitätssternwarte zu bestimmen. Die Gesammtheit der erhaltenen Orte führte zu dem folgenden Verzeichniss:

Nummer d. Sternes	Katalog	Zahl d. Beob. in		1848,0	
		ΔR	δ	Rectascens.	Declination
1	1849 Altona, Mer. B.	2	1	6ʰ 13ᵐ 56ˢ 46	+41° 10' 38"1
2	1849 Altona, Mer. B.	2	1	6 14 4·55	+41 21 56·0
3	1849 Altona, Mer. B.	2	2	6 14 32·39	+41 15 11·6
4	1800 Piazzi 103	4	4	*6 19 39·76	+41 29 40·5
	1800 Lalande 12334	1	1	*6 19 39·86	*+41 29 47·1
	1810 Groomb. 1169	4	4	6 19 39·98	+41 29 42·7
	1825 Weisse 561	1	1	6 19 39·97	*+41 29 37·8
	1835 Taylor 2490	4	4	6 19 40·06	+41 29 39·3
	1836 Rümker 1870	1	1	6 19 40·12	+41 29 41·9
	1845 Radcliffe 1746	3	5	6 19 40·08	+41 29 41·5
	1849 Altona, Mer. B.	4	5	6 19 40·05	+41 29 38·7
	1875 Paris, Mer. B.	2	3	6 19 40·05	+41 29 40·3
	Angenommen			6 19 40·04	+41 29 40·5
5	1800 Lalande 12773	1	1	6 32 5·57	+39 1 59·7
	1825 Weisse 975	1	1	6 32 5·65	+39 1 59·6
	1849 Altona, Mer. B.	3	1	6 32 5·53	+39 1 57·7
	1875 Paris, Mer. B.	5	5	6 32 5·57	+39 1 59·7
	Angenommen			6 32 5·56	+39 1 59·4
6	1800 Lalande 12886	1	1	6 35 2·05	*+38 31 57·4
	1825 Weisse 1075	1	1	6 35 2·13	+38 31 54·7
	1849 Altona, Mer. B.	1	1	6 35 1·97	+38 31 53·0
	Angenommen			6 35 2·03	+38 31 53·6

Nummer d. Sternes	Katalog	Zahl d. Beob. in		1848,0	
		$\mathfrak{A}$	δ	Rectascens.	Declination
7	1800 Lalande 12951.....	1	1	*6h 36m 57s·35	+38° 41' 34"·0
	1849 Altona, Mer. B.....	1	1	6 36 57·19	+38 41 34·0
	1860 Yarnall 2720	2	2	6 36 57·18	+38 41 34·0
	1883 Paris, Mer. B.....	1	1	6 36 57·20	+38 41 33·9
	Angenommen			6 36 57·19	+38 41 34·0
8	1800 Lalande 12899.....	1	1	6 35 24·10	+37 55 38·3
	1849 Altona, Mer. B.....	1	1	6 35 23·97	+37 55 38·6
	Angenommen			6 35 24·01	+37 55 38·5
9	1800 Lalande 12916.....	1	1	*6 35 53·19	*+37 45 34·0
	1849 Altona, Mer. B.....	1	1	6 35 53·41	+37 45 30·3
	1883 Paris, Mer. B.....	4	5	6 35 53·45	+37 45 31·6
	Angenommen			6 35 53·44	+37 45 31·4
10[1]	1836 Rümker 1990.....	1	1	6 38 34·47	+37 40 6·8
	1849 Altona, Mer. B.....	1	0	6 38 34·83	+37 40 —
	Angenommen			6 38 34·65	+37 40 6·8
11	1800 Gould-Agelet 1130/1 .	1	2	*6 39 24·59	+37 40 35·4
	1836 Rümker 1993.....	1	1	*6 39 23·82	+37 40 37·3
	1849 Altona, Mer. B.....	2	2	6 39 24·10	+37 40 32·4
	1855 Arg. Z. K. 1592.....	2	2	6 39 24·09	+37 40 35·0
	Angenommen			6 39 24·09	+37 40 34·7
12	1825 Weisse 1443	1	1	6 47 9·45	+35 27 34·9
	1886 Wien, Mer. B.	1	1	6 47 9·32	+35 27 32·2
	Angenommen			6 47 9·37	+35 27 33·1
13	1825 Weisse 1510	1	1	6 49 39·67	+35 40 54·1
	1886 Wien, Mer. B.	1	1	6 49 39·90	+35 40 55·8
	Angenommen			6 49 39·82	+35 40 55·2
14	1800 Lalande 13854.....	1	1	*7 1 26·34	*+33 21 18·0
	1825 Weisse 1917/8.....	2	2	*7 1 26·40	+33 21 12·3
	1848 Königsberg, Mer. B...	3	3	7 1 26·18	+33 21 13·1
	1875 Leyden, Mer. B.....	1	2	7 1 26·04	+33 21 13·8
	1883 Paris, Mer. B.....	3	3	7 1 26·17	+33 21 14·2
	Angenommen			7 1 26·16	+33 21 13·7

[1] Vom Beobachter nur in $\mathfrak{A}$ benützt.

Nummer d. Sternes	Katalog	Zahl d. Beob. in AR	Zahl d. Beob. in δ	1848,0 Rectascens.	1848,0 Declination
15	1800 Lalande 14078.....	1	1	*7h 7m 44s·14	+31° 57' 47"·2
	1825 Weisse 249	1	1	7 7 43·56	+31 57 47·4
	1848 Königsberg, Mer. B...	3	3	7 7 43·69	+31 57 44·5
	1882 Paris, Mer. B.....	3	3	7 7 43·83	+31 57 45·0
	Angenommen			7 7 43·74	+31 57 45·1
16	1825 Weisse 629.	1	1	7 21 31·86	*+29 5 28·6
	1849 Altona, Mer. B.....	3	2	7 21 31·93	+29 5 31·2
	1875 Cambridge, Mer. B....	2	2	7 21 32·00	+29 5 30·9
	Angenommen			7 21 31·95	+29 5 31·0
17	1825 Weisse 653	1	1	7 22 9·96	+29 9 3·3
	1849 Altona, Mer. B.....	1	1	7 22 9·95	+29 9 3·0
	1875 Cambridge, Mer. B....	5	5	7 22 9·96	+29 9 3·2
	Angenommen			7 22 9·96	+29 9 3·2
18	1800 Gould-Agelet 1320..	1	1	*7 25 1·57	*+29 0 39·3
	1800 Lalande 14688.....	1	1	7 25 1·16	*+29 0 37·8
	1849 Altona, Mer. B.	2	2	7 25 1·19	+29 0 33·0
	1855 Argel. Z. K. 1416	1	1	7 25 1·17	+29 0 32·7
	Angenommen			7 25 1·18	+29 0 32·9
19	1800 Gould-Agelet 1322...	1	1	*7 25 54·85	+28 57 12·0
	1800 Lalande 14714.....	1	1	*7 25 54·40	*+29 57 8·6
	1800 Piazzi 136	8	8	7 25 54·05	+28 57 11·3
	1825 Weisse 763/4.....	2	2	7 25 54·10	*+28 57 7·7
	1849 Altona, Mer. B.	2	2	7 25 54·05	+28 57 11·3
	Angenommen			7 25 54·05	+28 57 11·3
20	υ Geminorum				
	1850 Mädler	65	53	7 26 33·09	+27 13 42·7
	1860 Cap.....	10	8	7 26 33·03	+27 13 43·8
	1860 Yarnall.....	11	3	7 26 33·03	+27 13 42·7
	1860 Radcliffe.....	8	6	7 26 33·08	+27 13 45·1
	1860 Seven Years C.....	10	12	7 26 33·06	+27 13 43·0
	1864 New Seven Years C...	7	15	7 26 33·09	+27 13 42·0
	1872 Nine Years C.	12	20	7 26 33·03	+27 13 43·1
	Angenommen			7 26 33·06	+27 13 43·2
21	1825 Weisse 802	1	1	*7 27 6·73	*+27 10 52·1
	1875 Cambridge, Mer. B. ..	4	4	7 27 7·51	+27 10 54·2

Nummer d. Sternes	Katalog	Zahl d. Beob. in		1848,0	
				Rectascens.	Declination
		Æ	δ		
22	1825 Weisse 866	1	1	*7h 29m 5s·91	*+27° 7' 23"·8
	1875 Cambridge, Mer. B....	3	3	7 29 6·72	+27 7 25·1
23	1825 Weisse 896	1	1	*7 30 0·02	+27 27 58·7
	1849 Altona, Mer. B.	1	1	7 30 0·77	+27 20 1·0
	1875 Cambridge, Mer. B....	3	3	7 30 0·81	+27 27 59·0
	Angenommen			7 30 0·80	+27 27 59·4
24	1825 Weisse 914	1	1	7 30 46·27	+27 39 30·5
	1849 Altona, Mer. B.	1	1	7 30 46·26	+27 39 30·9
	1865 Berlin, Mer. B.	2	2	7 30 46·27	+27 39 30·2
	1866 Leyden, Mer. B.	2	2	7 30 46·24	+27 39 30·4
	Angenommen			7 30 46·26	+27 39 30·4
25	c Geminorum				
	1850 Mädler	39	40	7 34 50·28	+26 8 27·1
	1864 New Seven Years C...	1	1	*7 34 50·11	+26 8 26·7
	1872 Nine Years C.	6	7	7 34 50·26	+26 8 28·0
	1875 Berlin, Mer. B.	3	3	7 34 50·27	+26 8 27·2
	Angenommen			7 34 50·27	+26 8 27·4
26	1825 Weisse 1347	1	1	*7 46 58·06	*+24 5 47·7
	1875 Berlin, Mer. B..	2	2	7 46 57·36	+24 5 35·2
	1886 Wien, Mer. B.	1	1	7 46 57·58	+24 5 36·5
	Angenommen			7 46 57·43	+24 5 35·6
27	1800 Lalande 15660.....	1	1	*7 53 34·42	+22 17 19·7
	1825 Weisse 1501	1	1	*7 53 34·79	*+22 17 32·1
	1875 Berlin, Mer. B.	2	2	7 53 34·69	+22 17 20·9
	1875 Paris, Mer. B.	4	4	7 53 34·67	+22 17 20·4
	Angenommen			7 53 34·67	+22 17 20·5
28	1800 Lalande 15709.....	1	1	7 55 3·16	+22 9 34·7
	1825 Weisse 1541	1	1	7 55 3·49	+22 9 34·1
	1836 Rümker 2383	1	1	7 55 3·14	+22 9 34·1
	1875 Berlin, Mer. B.	3	3	7 55 3·39	+22 9 33·7
	Angenommen			7 55 3·33	+22 9 33·9
29	1800 Lalande 15838.....	1	1	7 58 36·79	+20 15 6·9
	1836 Rümker 2403	1	1	*7 58 36·00	*+20 15 7·2
	1849 Altona, Mer. B.	3	2	7 58 36·46	+20 15 7·9
	1862 Berlin, Mer. B.	1	1	7 58 36·61	+20 15 7·2
	Angenommen			7 58 36·50	+20 15 7·6

Nummer d. Sternes	Katalog	Zahl d. Beob. in		1848,0	
		AR	δ	Rectascens.	Declination
30	μ_2 Cancri				
	1850 Mädler	35	27	7h 58m 48s·84	+22° 1' 6"·7
	1860 Yarnall	2	3	7 58 48·75	+22 1 4·9
	1860 Seven Years C.	5	5	7 58 48·82	+22 1 6·8
	1864 New Seven Years C.	3	3	7 58 48·79	+22 1 5·5
	1870 Grant	9	11	7 58 48·75	+22 1 6·5
	1872 Nine Years C.	5	5	7 58 48·84	+22 1 7·4
	Angenommen			7 58 48·80	+22 1 6·5
31	1800 Lalande 15880	1	1	*7 59 48·64	+20 12 27·0
	1825 Weisse 1668	1	1	7 59 48·98	+20 12 26·7
	1849 Altona, Mer. B.	3	2	7 59 48·93	+20 12 28·5
	1875 Berlin, Mer. B.	2	2	7 59 48·99	+20 12 26·9
	1881 Paris, Mer. B.	2	2	7 59 48·96	+20 12 26·6
	Angenommen			7 59 48·96	+20 12 27·3
32	1825 Weisse 459	1	1	8 19 23·12	+15 35 44·7
	1849 Altona, Mer. B.	2	2	8 19 23·14	+15 35 44·2
	Angenommen			8 19 23·13	+15 35 44·4
33	1825 Weisse 344	1	1	8 14 45·37	+15 45 18·1
	1886 Wien, Mer. B.	1	1	8 14 45·63	+15 45 20·1
	Angenommen			8 14 45·54	+15 45 19·4
34	1800 Lalande 16883	1	1	*8 27 35·57	*+15 50 6·8
	1800 Gould-Agelet 1547	1	1	*8 27 35·27	*+15 50 7·7
	1800 Piazzi 106	12	12	8 27 35·44	+15 50 8·3
	1835 Taylor 3672	3	3	8 27 35·36	+15 50 8·3
	1886 Wien, Mer. B.	1	1	8 27 35·44	+15 50 8·3
	Angenommen			8 27 35·42	+15 50 8·3
35	84 Cancri				
	1800 Lalande	2	2	8 25 19·57	+13 46 22·9
	1800 Gould-Agelet	3	3	8 25 19·—	+13 46 22·6
	1800 Piazzi	10	11	*8 25 19·45	+13 46 22·7
	1835 Taylor	3	3	8 25 19·59	+13 46 22·3
	1836 Rümker	1	1	8 25 19·41	+13 46 22·3
	1850 Lamont	1	1	8 25 19·48	*+13 46 20·9
	1870 Grant	3	3	8 25 19·39	+13 46 22·8
	Angenommen			8 25 19·47	+13 46 22·6

Hiebei wurden die folgenden jährlichen Eigenbewegungen angenommen:

Stern:	5.	in Rectasc.: —0ˢ0043,	in Declin.: —0″107
„	7.	„ „ : — ,	„ „ : —0·106
„	17.	„ „ : —0·0060,	„ „ —
„	20.	„ „ : —0·0027,	„ „ : —0·098 (nach Mädler)
„	24.	„ „ : +0·0055,	„ „ : +0·037
„	25.	„ „ : —0·0013,	„ „ : —0·035 (nach Mädler)
„	30.	„ „ : +0·0035,	„ „ : —0·070 (nach Mädler)
„	34.	„ „ : —0·0080,	„ „ : —0·060
„	35.	„ „ : — ,	„ „ : —0·090

Die angenommenen Orte wurden im Allgemeinen dadurch erhalten, dass jeder Katalogposition ein der in ihr vereinigten Beobachtungen entsprechendes Gewicht gegeben wurde; die Zonenbeobachtungen erhielten hiebei nur halbes Gewicht und die oben mit einem Sternchen versehenen Coordinaten wurden weggelassen. Die Bessel'schen Orte der in der Königsberger Zone Nr. 351 befindlichen Sterne erfordern in $\mathfrak{A}$ eine Correctur von +0ˢ69, wie Struve dargethan hat; da jedoch diese nicht hinreicht, um die Orte der Sterne 21, 22, 23 mit den neueren Beobachtungen zu vereinigen, so habe ich nur die letzteren benützt. Der Stern 29 ist in Rümker's Catalog um einen Grad zu nördlich angeführt. Da obige Vergleichsterne von den Beobachtern, wie aus den mir von den Herren Georg Rümker, Knorre und Wagner gütigst mitgetheilten Daten hervorgeht, in den mannigfachsten Combinationen benützt wurden, so habe ich mich darauf beschränkt, im nun folgenden Beobachtungsverzeichnisse die jeweilige Correctur des angenommenen scheinbaren Ortes anzuführen. Die eingeklammerten Angaben in den Rubriken $\Delta\alpha \cos\delta$ und $\Delta\delta$ wurden zur Bildung der Normalorte nicht benützt. Die Beobachtungen wurden — wie das Tableau zeigt — in Gruppen getheilt, deren jede das Material zur Bildung eines Normalortes abgab.

Nr. der Beob.	Datum	Ortszeit	Ort der Beobachtung	Angegebene $\mathcal{R}$ des $\mathcal{C}$	Correction wegen Vergleichstern	Correction wegen Parallaxe
	1848					
1	August 7.	14h 36m 12s	Altona	6h 14m 56'30	0'00	−0'38
2	7.	14 50 9	Altona	6 14 59·52	0·00	−0·38
3	10.	13 20 43	Altona [1]	6 31 19·95	−0·06	−0·35
4	11.	13 45 21	Hamburg	6 37 18·85	+0·44	−0·37
5	11.	13 46 44	Altona	6 37 14·67	+0·15	−0·37
6	13.	14 6 42	Hamburg	6 49 26·37	+0·48	−0·38
7	15.	15 7 15	Königsberg	7 2 16·65	−0·19	−0·40
8	15.	14 51 48	Bonn	7 2 27·04	−0·16	−0·43
9	16.	13 57 37	Königsberg	7 8 35·57	−0·08	−0·37
10	18.	13 44 35	Altona	7 22 34·20	+0·08	−0·40
11	18.	14 0 6	Hamburg	7 22 39·04	+0·13	−0·38
12	18.	14 31 53	Altona	7 22 48·29	+0·13	−0·37
13	18.	13 51 59	Berlin	7 22 50·66	+0·07	−0·42
14	19.	14 37 0	Hamburg	7 30 03·84	+0·60	−0·41
15	19.	14 5 34	London [2]	7 30 06·07	—	−0·42
16	19.	14 47 02	Altona	7 30 06·72	+0·61	−0·43
17	19.	14 55 00	„	7 30 —·—	—	—
18	19.	15 10 50	Berlin	7 30 09·12	+0·79	−0·43
19	19.	14 18 31	London	7 30 10·54	+0·16	−0·43
20	19.	14 18 31	„	7 30 8·53	+0·87	−0·43
21	20.	15 28 56	Bilk	7 37 51·69	+0·03	−0·44
22	21.	15 19 52	„	7 45 29·88	−0·64	−0·44
23	22.	14 54 54	Hamburg	7 53 10·56	+0·16	−0·41
24	22.	14 58 29	London	7 53 26·64	−0·39	−0·43
25	23.	15 18 31	Hamburg	8 01 28·43	+0·03	−0·42
26	23.	15 29 25	Altona	8 01 32·51	+0·49	−0·42
27	25.	15 38 3	Kremsmünster	8 18 32·83	−0·47	−0·47
28	25.	15 26 46	Hamburg	8 18 35·71	−0·02	−0·42
29	25.	15 38 22	Altona	8 18 40·85	+0·01	−0·42
30	26.	15 51 23	Kremsmünster	8 27 33·29	−0·01	−0·47

Bemerkung: Die als in London angestellt aufgeführten Beobachtungen wurden auf der Sternwarte des Herrn G. Bishop zu Twikenham erhalten. Die bei ihnen als „Ortszeit" angeführte Zeit ist bereits die Greenwicher.

[1] **Als verfehlt** bezeichnet.

[2] **Genäherte** Einstellung.

Angegebene Declination des ♂	Correction wegen Vergleichstern	Correction wegen Parallaxe	Nummer der Vergleichssterne	Mittlere Greenwicher Zeit	Beob. Rechg. $\Delta\alpha \cos\delta$	Beob. Rechg. $\Delta\delta$	Gewicht
—	—	—		August			
+41°—	—	—	1, 2, 3, 4	7·5738	+0'50	—	1
+41°18'33'1	— 1'3	+4'6	1, 2, 3, 4	7·5835	+0·59	— 3'1	1
+38 49 45·0	— 4·6	+5·9	5, 6, 7	10·5218	(+1·07)	(—32·2)	0
+37 51 42·1	— 1·1	+6·1	8, 9, 10, 11	11·5390	+0·12	—11·5	1
+37 51 50·8	— 1·7	+6·1	8, 9, 10, 11	11·5400	+0·25	+ 0·4	1
+35 43 55·4	+ 1·9	+6·2	12, 13	13·5541	+0·54	—11·4	1
+33 18 33·2	— 0·5	+6·1	14	15·5671	—0·44	+ 0·2	1
+33 16 35·5	+ 0·9	+6·1	14	15·5937	—0·50	+ 6·9	1
+32 2 53·8	— 2·3	+7·1	15	16·5189	—0·54	+ 5·0	1
+29 5 58·5	— 0·7	+7·2	16, 17, 18, 19	18·5394	—0·64	+ 5·5	2
+29 5 6·6	— 3·6	+7·5	16, 17, 18	18·5501	—0·25	+10·8	1
+29 2 50·9	— 0·9	+7·3	16, 17, 18, 19	18·5723	—0·46	+ 2·1	2
+29 2 19·9	+ 2·0	+6·8	16	18·5778	—0·55	+ 4·4	2
+27 26 10·0	— 0·7	+7·3	20, 21, 23	19·5759	+0·28	+ 0·9	1
+27 25 20·0	—	+7·4	—	19·5818	(—0·59)	(—13·1)	0
—	—	—	22, 23, 24	19·5829	+0·10	—	2
+27 24 55·8	+ 0·8	+7·1	22, 23, 24	19·5885	—	+ 3·2	2
+27 24 48·6	+ 0·4	+6·9	23	19·5892	—0·32	+ 3·7	2
+27 24 47·7[3]	+ 0·7	+7·4	24	19·5907	+0·06	+ 8·4	1
+27 24 46·9	+ 1·3	+7·4	22	19·5907	(—1·09)	+ 8·2	1
+25 39 5·4	+ 1·3	+6·9	25	20·6209	+0·66	— 4·4	1
+23 51 10·2	—12·2	+7·2	26	21·6147	+0·46	(—24·2)	½
+22 0 5·1	— 0·7	+7·9	27, 28, 30	22·5886	(—0·28)	(+ 9·8)	0
+21 56 16·3	— 0·9	+7·7	29	22·6188	+0·59	— 6·1	1
+19 57 56·0	+ 1·6	+7·9	29, 31	23·6057	(—0·04)	(+19·3)	0
+19 56 44·8	+ 1·3	+7·9	29. 31	23·6127	+0·64	+ 4·5	2
+15 40 17·7	+ 0·5	+7·6	34	25·6072	(—1·69)	— 4·9	1
+15 39 58·0	+ 2·0	+8·2	33	25·6109	—0·41	+ 7·3	1
+15 38 43·9	— 0·3	+8·1	32	25·6191	+0·40	— 3·6	1[4]
+13 23 27·3	— 2·5	+7·6	35	26·6165	—0·79	—12·8	1

[3] Es wurde angenommen, dass sich der Beobachter um eine Umdrehung der Mikroskopschraube geirrt habe.

[4] Nur ein Vergleich.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass viele Beobachtungen ungeeignet zur Verwertung bei der Bildung von Normalorten erscheinen; dies gilt besonders von den in Hamburg angestellten, welche vielleicht durch eine neue Reduction in eine bessere Concordanz mit den übrigen gebracht werden könnten. Ich habe, da eine solche nicht möglich war, auf den Rath des Herrn Professors E. Weiss die sich ergebenden Correctionen in sieben Gruppen zusammengefasst, welche dann unter entsprechender Reduction auf den Jahresanfang die folgenden Normalorte lieferten:

Nr.	Datum	Rectascension	Declination	Gewicht in α	Gewicht in δ
I.	1848 August 7·50	6h 14m 29s·73	+41° 22′ 35″·6	2	1
II.	12·25	6 41 25·80	+37 8 53·1	2	1
III.	16·00	7 5 5·02	+32 45 1·9	3	2
IV.	18·50	7 22 14·97	+29 9 57·3	3	2
V.	19·50	7 29 28·18	+27 34 8·7	2	2
VI.	22·50	7 52 26·55	+22 10 38·3	2	1
VII.	25·75	8 19 46·93	+15 21 36·0	1	1

Diese Gruppirung der Fundamentalorte ermöglicht es, den Einfluss der weniger guten Beobachtungen zu vermindern, ebenso wurden die den Normalorten beigelegten Gewichte der Güte der in den betreffenden Orten vereinigten Beobachtungen angemessen bestimmt.

Als zu verbesserndes System wurde das folgende äquatoreale gewählt:

Komet 1848 I.

T = 1848 September 8·045319 m. Greenw. Zeit

Ω = 212° 30′ 09″·89
ω = 248 33 08·49
i = 75 37 00·66
} mittl. Äq. 1848,0

$\log q$ = 9·5050568.

Dieses System lässt in den obigen Orten noch die folgenden Fehler übrig:

Normalort	I.	$\Delta\alpha\cos\delta$: $+7'6$	$\Delta\delta$: $-3'0$
„	II.	$+5\cdot9$	$-7\cdot1$
„	III.	$+1\cdot8$	$+2\cdot2$
„	IV.	$-0\cdot6$	$+4\cdot6$
„	V.	$+1\cdot6$	$+3\cdot5$
„	VI.	$+1\cdot9$	$+1\cdot6$
„	VII.	$-4\cdot9$	$-2\cdot9$,

wobei die betonten Mängel des zweiten und siebenten Ortes deutlich hervortreten. Die Verbesserung obiger Parabel wurde mit Hilfe von Differentialcoëfficienten vorgenommen, welche nach den Formeln, die Professor E. Schönfeld nach dem Vorgang Charles William Goetze's in Band 113 der astronomischen Nachrichten entwickelt hat, berechnet wurden.

Führt man, wie diese Entwicklungen verlangen, durch die Gleichungen:

$$dk = d\omega + \cos i\, d\Omega$$
$$d\lambda = \sin\omega\, di - \cos\omega \sin i\, d\Omega$$
$$d\nu = \cos\omega\, di + \sin\omega \sin i\, d\Omega$$

statt der Änderungen des Knotens, der Neigung des Abstandes des Knotens vom Perihel andere, bequemere Differentiale ein, so lauten die vierzehn Bedingungsgleichungen:

$$+7'6 = 9\cdot50453_n\, dk + 9\cdot81274_n\, dq + 3\cdot18167_n\, dT + 8\cdot97693_n\, d\lambda + 9\cdot51334_n\, d\nu$$
$$+5'9 = 9\cdot47273_n\, dk + 9\cdot83476_n\, dq + 3\cdot28564_n\, dT + 8\cdot69129_n\, d\lambda + 9\cdot40804_n\, d\nu$$
$$+1'8 = 9\cdot41619_n\, dk + 9\cdot83694_n\, dq + 3\cdot37536_n\, dT + 8\cdot26297_n\, d\lambda + 9\cdot27322_n\, d\nu$$
$$-0'6 = 9\cdot33210_n\, dk + 9\cdot82772_n\, dq + 3\cdot43888_n\, dT + 7\cdot50006_n\, d\lambda + 9\cdot13299_n\, d\nu$$
$$+1'6 = 9\cdot31738_n\, dk + 9\cdot82815_n\, dq + 3\cdot46491_n\, dT + 7\cdot05150\, d\lambda + 9\cdot05713_n\, d\nu$$
$$+1'9 = 9\cdot17570_n\, dk + 9\cdot80011_n\, dq + 3\cdot55815_n\, dT + 7\cdot78045\, d\lambda + 8\cdot68361_n\, d\nu$$
$$-4'9 = 8\cdot76093_n\, dk + 9\cdot72279_n\, dq + 3\cdot63890_n\, dT + 7\cdot80731_n\, d\lambda + 8\cdot34647\, d\nu$$

$$
\begin{aligned}
-3'0 = 9\cdot80756_n\,dk &+0\cdot23581_n\,dq &+3\cdot51658\,dT\\
&+8\cdot88008\,d\lambda &+9\cdot41649\,d\nu\\
-7'1 = 9\cdot80375_n\,dk &+0\cdot26000_n\,dq &+3\cdot60930\,dT\\
&+8\cdot66530\,d\lambda &+9\cdot38205\,d\nu\\
+2'2 = 9\cdot80153_n\,dk &+0\cdot27923_n\,dq &+3\cdot68604\,dT\\
&+8\cdot29901\,d\lambda &+9\cdot30926\,d\nu\\
+4'6 = 9\cdot79918_n\,dk &+0\cdot29043_n\,dq &+3\cdot73640\,dT\\
&+7\cdot58751\,d\lambda &+9\cdot22043\,d\nu\\
+3'5 = 9\cdot79764_n\,dk &+0\cdot30134_n\,dq &+3\cdot75622\,dT\\
&+7\cdot16461_n\,d\lambda &+9\cdot17030\,d\nu\\
+1'6 = 9\cdot80260_n\,dk &+0\cdot31381_n\,dq &+3\cdot82367\,dT\\
&+8\cdot03941_n\,d\lambda &+8\cdot94257\,d\nu\\
-2'9 = 9\cdot74399_n\,dk &+0\cdot29053_n\,dq &+3\cdot86059\,dT\\
&+7\cdot41411\,d\lambda &+7\cdot95327_n\,d\nu
\end{aligned}
$$

Gibt man nun diesen Gleichungen die entsprechenden oben angeführten Gewichte und setzt, um sie homogen zu machen:

$$
\begin{aligned}
x &= 9\cdot95204\,dk,\\
y &= 9\cdot12744\,d\lambda,\\
z &= 9\cdot66385\,d\nu,\\
t &= 3\cdot90673\,dT,\\
u &= 0\cdot45185\,dq,\\
\log\text{ Fehlereinheit} &= 1\cdot03246;
\end{aligned}
$$

so gelangt man zu den folgenden Normalgleichungen:

$$
\begin{aligned}
-1\cdot67945 = +5\cdot94640\,x &+0\cdot12150\,y &-0\cdot89455\,z\\
&&-3\cdot43735\,t &+5\cdot65130\,u,\\
-1\cdot71810 = +0\cdot12150\,x &+1\cdot76430\,y &+2\cdot14375\,z\\
&&+1\cdot04975\,t &-0\cdot05435\,u,\\
-1\cdot66520 = -0\cdot89455\,x &+2\cdot14375\,y &+4\cdot00490\,z\\
&&+3\cdot54430\,t &-1\cdot09545\,u,\\
+0\cdot08580 = -3\cdot43735\,x &+1\cdot04975\,y &+3\cdot54430\,z\\
&&+6\cdot29490\,t &-3\cdot40180\,u,\\
-1\cdot38035 = +5\cdot65130\,x &-0\cdot05435\,y &-1\cdot09545\,z\\
&&-3\cdot40180\,t &+5\cdot45830\,u;
\end{aligned}
$$

wobei die Coëfficienten numerisch angesetzt wurden. In den hieraus folgenden Eliminationsgleichungen wurden alle Coëfficienten logarithmisch angeführt; es sind die nachstehenden:

$$
\begin{aligned}
0{\cdot}225167_n &= 0{\cdot}774254x + 9{\cdot}084576y + 9{\cdot}951605_n z + 0{\cdot}536224_n t + 0{\cdot}752148\ u\\
0{\cdot}226286_n &= \qquad 0{\cdot}245962y + 0{\cdot}334852z + 0{\cdot}049210t + 9{\cdot}230040\ u\\
9{\cdot}171346 &= \qquad\qquad + 0{\cdot}085398z + 0{\cdot}218230t + 8{\cdot}566673_n\ u\\
8{\cdot}208173_n &= \qquad\qquad\qquad + 0{\cdot}130897t + 8{\cdot}361539\ u\\
8{\cdot}764923 &= \qquad\qquad\qquad\qquad 8{\cdot}842484\ u
\end{aligned}
$$

Hieraus ergeben sich nun unter entsprechender Berücksichtigung der Verwandlungsfactoren die folgenden Correctionen der äquatoralen Elemente:

$$
\left.\begin{aligned} dk &= -12'61\\ d\lambda &= -84{\cdot}55\\ d\nu &= +\ 0{\cdot}37 \end{aligned}\right\}, \text{ und daraus: } \left\{\begin{aligned} di &= +78'56\\ d\Omega &= -32{\cdot}27\\ d\omega &= -\ 4{\cdot}60 \end{aligned}\right.
$$

$$
\begin{aligned}
dq &= +0{\cdot}00001545\\
dT &= -0{\cdot}00003496.
\end{aligned}
$$

Es ist zu bemerken, dass alle einschlägigen Rechnungen genau geprüft sind und besonders die Differentialcoëfficienten, die durch willkührliche Variation der Ausgangselemente controlirt wurden, sich als richtig erwiesen haben. Die Anbringung der gefundenen Correctionen liefert das folgende äquatorale System:

Komet 1848 I.

$$
\begin{aligned}
T &= 1848 \text{ September } 8{\cdot}045284 \text{ mittl. Greenw. Zeit.}\\
\Omega &= 212°29'37'62\\
\omega &= 238\ 33\ \ 3{\cdot}89 \quad \text{mittl. Äq. } 1848{,}0\\
i &= \ 75\ 38\ 19{\cdot}22\\
\log q &= 9{\cdot}5050777.
\end{aligned}
$$

Zur Controle der gesammten Rechnungen wurden nun die Normalorte mit diesem System berechnet und die resultirenden Fehler mit jenen, die aus den Differentialgleichungen folgen, verglichen. Das folgende Tableau zeigt den Erfolg der durchgeführten Bahnverbesserung und bietet hinreichende Sicherheit dafür, dass sich in die Rechnungen kein wesentlicher Fehler eingeschlichen hat.

Nummer des Normalortes	Differentielle Rechnung		Directe Rechnung		Unterschied	
	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	$\Delta d\alpha \cos\delta$	$\Delta d\delta$
I.	−2'3	+0'8	−2'3	+1'0	0'0	+0·2
II.	+0·2	−5·4	+0·1	−5·4	−0·1	0·0
III.	−0·9	+2·1	−0·8	+2·5	+0·1	−0·4
IV.	−1·5	+3·2	−1·7	+3·2	−0·2	0·0
V.	+0·8	+2·0	+1·1	+1·9	+0·3	+0·1
VI.	+2·4	−0·6	+2·4	−0·6	0·0	0·0
VII.	−4·7	−3·2	−4·7	−3·7	0·0	+0·5

Auch diese Übersicht zeigt deutlich, wie wenig Vertrauen der letzte Normalort und die Declination des zweiten verdienen. Es ist auch ersichtlich, dass die Einführung der Excentricität eine wesentlich befriedigendere Darstellung der Normalorte nicht ergeben würde; in der That hat ein diesbezüglicher Versuch, der auf eine äusserst schwach elliptische Bahn schliessen liess, nur eine ganz unbedeutende Verminderung der Fehlerquadratsumme zur Folge gehabt. Eine andere Vertheilung der Gewichte der Normalorte würde auch diese Andeutung der Ellipticität verschwinden machen, so dass, insolange eine weitere Verbesserung der Beobachtungsdaten nicht möglich ist, obige Parabel als die der Wahrheit am nächsten kommende Bahn bezeichnet werden darf.

Es ist noch die Bemerkung zu machen, dass bei der kurzen Dauer der Erscheinung dieses Kometen eine Berücksichtigung des störenden Einflusses der Planeten sich als nicht nothwendig erwies; ausserdem zeigte eine diesbezügliche Rechnung, dass der Komet während seiner Sichtbarkeit keinem Planeten, Mercur ausgenommen, näher stand als der Sonne und dass seine kleinste Entfernung vom Mercur 0·485 Einheiten des Erdbahnhalbmessers betrug, während er vom Jupiter stets über fünf, vom Saturn stets über neun Erdbahnradien entfernt blieb. Aus diesen Angaben kann man entnehmen, dass das obige Elementensystem durch eine Berücksichtigung der Störungen kaum geändert werden

würde. Letzteres ist der Vollständigkeit wegen noch auf die Ebene der Ekliptik zu übertragen, die bekannten Transformationsformeln ergeben dann als definitives System das Folgende:

Komet 1848 I.

$T = 1848$ September $8{\cdot}045284$ mittl. Greenw. Zeit.

$\left.\begin{aligned} \Omega &= 211°31'43''08 \\ \omega &= 260\ 57\ 36{\cdot}25 \\ i &= 95\ 36\ 33{\cdot}71 \end{aligned}\right\}$ mittl. Äqu. und Ekliptik 1848,0.

$\log q = 9{\cdot}5050777.$

XV. SITZUNG VOM 16. JUNI 1887.

Der Secretär legt das erschienene Heft I und II (Jänner—Februar 1887) der II. Abtheilung der Sitzungsberichte, ferner das IV. Heft (April 1887) der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine Untersuchung aus dem physiologischen Institute der deutschen Universität zu Prag: „Zur Kenntniss der Nerven und Nervenendigungen in den quergestreiften Muskeln", von Herrn Prof. Dr. Wilh. Biedermann.

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Sternwarte in Wien, übersendet eine Abhandlung: „Über die Frage nach der Existenz von Kometensystemen".

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrn Prof. C. Pelz in Graz: „Zum Normalenproblem einer vollständig gezeichneten Ellipse" vor.

Das w. M. Herr Prof. L. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Guido Goldschmiedt: „Über ein neues Dimethoxylchinolin".

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Arbeit aus dem physikalischen Cabinete der Wiener Universität von Herrn Dr. Ernst Lecher: „Über Convection der Elektricität durch Verdampfen".

Der Vorsitzende Herr Hofrath Stefan überreicht eine in seinem Laboratorium von Herrn Theodor Wähner ausgeführte Arbeit: „Bestimmungen der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten."

Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

§. 1. Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnung und Zusammendrückbarkeit.

Das die Gewichtseinheit eines gasförmigen Körpers enthaltende Volumen v kann als eine Function seiner Temperatur t und seiner durch den äusseren Druck p gemessenen Spannung betrachtet werden. Es besteht sodann die Differentialgleichung

$$dv = \frac{dv}{dt}dt + \frac{dv}{dp}dp. \qquad 1)$$

Die zwei in dieser Gleichung erscheinenden partiellen Differentialquotienten kann man zweckmässig auf andere Weise ausdrücken. Setzt man nämlich

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = a, \qquad 2)$$

$$-\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} = c, \qquad 3)$$

wobei a der Ausdehnungscoëfficient und c kurz die Zusammendrückbarkeit heissen soll, so ergibt sich die Formel

$$\frac{dv}{v} = adt - cdp, \qquad 4)$$

welche sofort ersehen lässt, dass zwischen den Grössen a und c die einfache Beziehung

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt} \qquad 5)$$

stattfinden muss; der Ausdehnungscoëfficient eines Gases nimmt also durch Zusammendrückung zu oder ab, je nachdem dessen Zusammendrückbarkeit durch Erwärmung ab- oder zunimmt.

Es kann in mehrfacher Hinsicht von Interesse sein, zu untersuchen, welchen Einfluss eine Veränderung der Temperatur auf das Verhalten eines Gases zum Mariotte'schen Gesetze, wonach das Product pv constant und $cp = 1$ wäre, ausüben muss. Setzt man Kürze halber den Differentialquotienten

$$\frac{d(pv)}{dp} = v(1 - cp) = h, \qquad 6)$$

so ist $h = 0$ der Ausdruck des genannten Gesetzes; für $h > 0$ ist das Gas weniger und für $h < 0$ mehr compressibel als das ideale Gesetz erfordern würde. Aus 6) folgt nun durch Differentiation nach t für constanten Druck:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp}; \qquad 7)$$

die Grösse h nimmt also bei Erwärmung zu oder ab, je nachdem das Product apv bei Zusammendrückung zu- oder abnimmt.

§. 2. Gesetz von Mariotte.

Wenn man gewöhnlichen Dampf in einem cylindrischen Gefässe durch Fortschiebung eines Kolbens, die Temperatur constant erhaltend, auf einen immer kleineren Raum reducirt, so wächst der aufzuwendende Druck nur bis zu einer gewissen Kolbenstellung; wird diese überschritten, so bleibt der Druck constant und fängt erst, nachdem der Kolben eine gewisse Strecke zurückgelegt hat, von neuem zu wachsen an. Je höher die Temperatur ist, bei der man auf solche Weise einen Dampf zusammendrückt, desto kleiner wird der unter constantem Drucke zurückgelegte Theil des Kolbenweges, und bei einer hinreichend hohen Temperatur wird dieser Theil unendlich klein. Dann bleibt der Druck p auf das Volumen v der eingeschlossenen Substanz nur für ein Raumdifferential dv constant, für welches also der Differentialquotient $\frac{dp}{dv} = 0$ ist, und da dieser Quotient sowohl für kleinere, wie für grössere Werthe von v negativ ausfällt, so ist

jener Nullwerth desselben ein Maximum und daher zugleich $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. Der Druck hat somit hier einen Halt- und Wendepunkt und dieser Zustand eines Dampfes oder Gases soll dessen kritischer Punkt heissen. Bei höherer Temperatur bleibt immer $\frac{dp}{dv} < 0$, der Druck nimmt dann ohne Unterbrechung, zunächst noch einen Wendepunkt zeigend, mit der Dichte der comprimirten Substanz zu.

Drückt man ein Gas, dessen Temperatur der kritischen gleich ist, von einer gewöhnlichen Dichte an zusammen, so nimmt das Product pv ab und der nach 6) mit h bezeichnete Differentialquotient ist daher eine negative Grösse. Mit wachsendem Drucke wird h immer stärker negativ und nimmt also ab, bis mit Erreichung des kritischen Druckes $h = -\infty$ wird. Bei weiterer Verdichtung erlangt h, als negativ mit dem Drucke wachsend, wieder einen endlichen Werth, der sich nun in seinem Verlaufe rasch der Nulle nähert und bei einem hinreichend starken Drucke wird wirklich $h = 0$; hier gilt das Mariotte'sche Gesetz und ist pv ein Minimum. Für noch stärkeren Druck wird $h > 0$, die Abweichung des Gases von dem genannten Gesetze ist dann der früheren entgegengesetzt.

Ist die Temperatur des betrachteten Gases um etwas höher als die kritische, so hat das bei seiner Zusammendrückung von h erreichte Minimum einen endlichen Werth. Dieses Minimum, bei welchem $\frac{dh}{dp} = 0$ ist und pv einen Wendepunkt hat, nimmt also mit steigender Temperatur an Grösse zu, sein Werth muss auf solche Weise sich allmälig der Nulle nähern und bei einer genügend hohen Temperatur wird h als Minimum $= 0$ sein. In dem so erreichten Zustande sind daher die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dp} = 0$ zugleich erfüllt und hat folglich das Product pv, indem hiemit der erste und der zweite Differentialquotient desselben verschwinden, einen Halt- und Wendepunkt. Bei höherer Temperatur bleibt h selbst als Minimum positiv, dann nimmt also pv ohne Unterbrechung mit dem Drucke zu. Einen solchen Fall bietet der Wasserstoff dar.

Nach dem gegenwärtigen Stande der bezüglichen Erfahrung unterliegt es keinem Zweifel, dass der Wasserstoff bei genügend niedriger Temperatur das gewöhnliche Verhalten der übrigen Gase annimmt und dass diese ihrerseits bei genügend hoher Temperatur das gewöhnliche Verhalten des Wasserstoffes annehmen würden, wonach es in der That für jedes Gas eine Temperatur gibt, bei welcher das für tiefere Temperaturen negative Minimum von h das Vorzeichen wechselt und für höhere Temperaturen positiv wird. Denkt man sich den Gang der Werthe, welche h für eine gegebene Temperatur bei verschiedenen Drucken annimmt, graphisch dargestellt, indem man die Drucke als Abscissen und die zugehörigen Werthe von h als Ordinaten aufträgt, so erhält man eine Curve, die für eine gewisse Abscisse einen dem Minimum von h entsprechenden tiefsten Punkt hat. Ist die Temperatur höher als diejenige des Halt- und Wendepunktes von pv, so liegt der tiefste Punkt der gedachten Curve ober der Abscissenaxe; er trifft sie eben, sobald die Temperatur derjenigen des genannten Punktes gleich ist. Für niedrigere Temperaturen geht der tiefste Punkt der Curve unter die Abscissenaxe herab, die folglich dann in zwei Punkten von der Curve geschnitten wird; in demjenigen mit der kleineren Abscisse nimmt h bei wachsendem Drucke ab und ist folglich pv ein Maximum, in dem anderen nimmt h mit dem Drucke zu und ist pv ein Minimum. Man sieht sonach, dass für alle Gase einem Minimum von pv immer bei einem kleineren Drucke ein Maximum dieses Productes vorausgehen muss, dass bei einer gewissen Temperatur ober der kritischen das Minimum mit dem Maximum zusammenfällt und bei noch höherer Temperatur weder das eine noch das andere vorkommt.

Im Halt- und Wendepunkte von pv, wo h und $\frac{dh}{dp}$ zugleich verschwinden, ist $\frac{dh}{dt}$ positiv. Für $h = 0$ folgt aber aus 7):

$$\frac{dh}{dt} = pv\frac{da}{dp}$$

und somit ist im erwähnten Punkte auch $\frac{da}{dp}$ positiv; daselbst nimmt also der Ausdehnungscoëfficient a mit dem Drucke zu,

sich offenbar dem von Amagat für alle von ihm untersuchten Gase constatirten Maximum nähernd.

Da für das Minimum von h bei dessen Fortrücken aus dem kritischen Punkte mit der Temperatur auch der Druck zunimmt, so muss hiebei der Differentialquotient $\frac{d^2h}{dpdt}$ und somit im Halt- und Wendepunkte von pv, wo

$$\frac{d^2h}{dpdt} = pv\frac{d^2a}{dp^2}$$

wird, auch $\frac{d^2a}{dp^2}$ negativ sein; es nimmt also daselbst $\frac{da}{dp}$ bei wachsendem Drucke ab. Im kritischen Punkte ist $a = \infty$; für sehr wenig höhere Temperaturen ist a in seinem Maximum noch sehr gross und muss daher bei Annäherung an dasselbe sehr rasch wachsen, d. h. es muss dann auch der Werth von $\frac{da}{dp}$ sehr gross und, weil er im Maximum von a verschwindet, vor dessen Eintritt selbst ein Maximum werden; dieses ist für a ein Wendepunkt, welcher bei der kritischen Temperatur mit dessen Maximum zusammenfällt, aber für höhere Temperaturen sich davon entfernt und sich abschwächt. Zwischen einem solchen Wendepunkte und seinem Maximum steht a im Halt- und Wendepunkte von pv.

Lässt man für ein Gas den Druck und die Temperatur so mit einander wechseln, dass immer $h = 0$ und somit das Mariotte'sche Gesetz erfüllt sei, so müssen die entsprechenden Veränderungen jener zwei Grössen der Differentialgleichung

$$\frac{dh}{dp}dp + \frac{dh}{dt}dt = 0$$

genügen, wofür man vermöge obiger Bedingung nach 7) auch schreiben kann:

$$\frac{dh}{dp}dp + pv\frac{da}{dp}dt = 0.$$

Aus dieser Gleichung erhellt, dass vom Halt- und Wendepunkte von pv aus, dessen Temperatur die höchste ist, wobei das Mariotte'sche Gesetz noch stattfinden kann, für negative

Werthe von $\frac{dh}{dp}$ und also für die Maxima von pv der Druck mit der Temperatur abnimmt. Dagegen nimmt von demselben Punkte aus für positive Werthe von $\frac{dh}{dp}$ und also für die Minima von pv der Druck bei fallender Temperatur zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Wegen Zunahme des Druckes und Abnahme der Temperatur nähert sich nämlich a einem Maximum, wo $\frac{da}{dp}$ verschwindet und das Vorzeichen wechselt; hier hat der zum Minimum von pv gehörige Druck einen grössten Werth. Weiterhin nimmt derselbe mit der Temperatur ab, übertrifft aber bei der kritischen Temperatur noch immer den kritischen Druck; sobald er diesem gleich wird, ist die Temperatur schon niedriger als die kritische und daher die bezügliche Substanz als Flüssigkeit zu bezeichnen. In der That, weil für eine Flüssigkeit bei niedriger Temperatur unter jedem Drucke $h > 0$, dagegen im kritischen Punkte $h = -\infty$ ist, muss nothwendig, wenn man dieselbe von diesem Punkte an bei constantem Drucke erkalten lässt, eine Temperatur eintreten, bei welcher $h = 0$ und pv ein Minimum ist. Für eine unter dem Drucke ihres Dampfes stehende Flüssigkeit ist die Temperatur des Minimums von pv entsprechend niedriger, als wenn der Druck dem kritischen gleich ist.

Nach dem Vorstehenden nimmt der Druck des Minimums von pv für ein Gas von hinreichend niedriger Temperatur an beim Steigen derselben zu, erreicht aber hiebei endlich einen grössten Werth und nimmt dann bei weiterer Temperaturerhöhung ab, bis das Minimum von pv mit dessen Maximum zusammenfällt. Mit diesem Gange stehen die bezüglichen, von Amagat[1] mit einigen Gasen angestellten und von gewöhnlicher Temperatur bis 100° reichenden Versuche in bester Übereinstimmung. Für das von seiner kritischen Temperatur nicht weit entfernte Äthylen nimmt der Druck des Minimums von pv mit der Temperatur zu und beträgt 60 Met. bei 20·3°, 95 Met. bei 60° und 120 Met. bei 100°; die Druckzunahme wird mit steigender Temperatur langsamer. Ähnlich wie das Äthylen verhält sich bei Temperaturen

[1] Wied. Beibl. Bd. V, S. 417—420.

ober der kritischen die Kohlensäure. Bei dem von seiner kritischen Temperatur viel weiter entfernten Sumpfgase ist der Druck des Minimums von pv im ganzen Intervalle der Versuche fast stationär und zwar nahe 120 Met.; es scheint also, dass derselbe in diesem Intervalle und etwa in dessen Mitte sein Maximum hat. Für den Stickstoff endlich, dessen kritische Temperatur noch tiefer liegt, scheint der Druck des Minimums von pv bereits mit steigender Temperatur abzunehmen und zugleich dürfte dieses Gas schon derjenigen Temperatur, wo das Minimum und das Maximum von pv zusammenfallen, nahe sein.

Diesem Verhalten entsprechend, tritt zwischen den Grenzen der Versuche das Minimum von pv für Äthylen und Kohlensäure bei einem grösseren Drucke ein als das Maximum von a, während für Stickstoff das Gegentheil gilt und für Sumpfgas das Minimum von pv mit dem Maximum von a zusammenfällt.

Man kann zu den obigen, das Mariotte'sche Gesetz betreffenden Sätzen auch auf folgendem Wege gelangen. Die im gewöhnlichen Zustande der Gase negative Grösse h wird nach Amagat durch Zusammendrückung jedenfalls endlich positiv, welches die obwaltende Temperatur auch sein mag. Hieraus folgt, dass diese Grösse, wenn man nur den Druck hinreichend steigert, endlich selbst bei dem kleinsten Werthe, den sie unter dem obwaltenden Drucke bei veränderlicher Temperatur annehmen kann, positiv bleibt. Es muss daher auch einen Druck geben, für welchen das von h bei veränderlicher Temperatur erreichte Minimum $= 0$ ist. In dem bezüglichen Zustande sind die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dt} = 0$ erfüllt, woraus $\frac{da}{dp} = 0$ folgt; es ist somit pv ein Minimum und a ein Maximum. Dies ist der Zustand, worin das Sumpfgas bei 120 Met. und etwa 50° nach Amagat sich thatsächlich befindet. Lässt man von diesem Punkte aus den Druck abnehmen, so wird das von h bei veränderlicher Temperatur erreichte Minimum negativ und es gibt folglich dann für jeden Druck zwei verschiedene Temperaturen, bei denen $h = 0$ ist; bei der tieferen derselben sind $\frac{dh}{dt}$ und $\frac{da}{dp}$ negativ, während bei der höheren diese Quotienten positiv sind. Bei der Temperatur jenes Ausgangspunktes ist, der Bedingung eines

Minimums von pv gemäss, der zu $\frac{dh}{dp} = 0$ gehörige Druck kleiner als der obwaltende; mit steigender Temperatur wird, während der zu $h = 0$ gehörige Druck abnimmt, der zu $\frac{dh}{dp} = 0$ gehörige Druck immer grösser, es müssen daher diese zwei Drucke auf Seite der höheren Temperaturen bald einander gleich werden und also die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dp} = 0$ zusammentreffen. Dann befindet sich pv in einem Halt- und Wendepunkte, wo dieses Product ein Minimum und ein Maximum zugleich ist.

Wie von einem solchen Punkte aus mit dem Wechsel der Temperatur und des Druckes das Minimum und das Maximum von pv verlaufen müssen, ist bereits erörtert. Eine alle Punkte, für welche das Mariotte'sche Gesetz gilt, verbindende Curve hat, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die Drucke als Ordinaten nimmt, eine grösste Abscisse und eine grösste Ordinate; bei jener gilt das genannte Gesetz unabhängig vom Drucke, bei dieser unabhängig von der Temperatur.

§. 3. Gesetz von Gay-Lussac.

Lässt man ein unter seinem kritischen Drucke stehendes Gas von einer gewöhnlichen Temperatur an erkalten, so nimmt, wenn die Temperatur t vom absoluten Nullpunkte an gezählt wird, der Quotient $\frac{v}{t}$ ab. Setzt man den Differentialquotienten

$$\frac{d\frac{v}{t}}{dt} = \frac{v}{t}\left(a - \frac{1}{t}\right) = k, \qquad 8)$$

so ist im gedachten Falle k positiv und $a > \frac{1}{t}$. Mit sinkender Temperatur wird k immer grösser, bis mit Erreichung der kritischen Temperatur $k = \infty$ wird. Durch weiteres Erkalten bei gleichem Drucke, für welches die bezügliche Substanz schon als Flüssigkeit zu bezeichnen ist, erlangt k, nun mit der Temperatur abnehmend, wieder einen endlichen Werth, der sich in seinem Verlaufe rasch der Nulle nähert, und bei einer hinreichend niedrigen

Temperatur wird wirklich $k = 0$; hier ist $\frac{v}{t}$ ein Minimum und es gilt das Gay-Lussac'sche Gesetz, insofern darunter die Bedingung verstanden wird, dass dieser Quotient bei veränderlicher Temperatur stationär sei. Für niedrigere Temperaturen wird k negativ und $a < \frac{1}{t}$; die Abweichung vom genannten Gesetze ist dann der früheren entgegengesetzt.

Wenn der Druck auf das betrachtete Gas grösser als der kritische ist, so hat das bei dessen Erkaltung von k erreichte Maximum einen endlichen Werth. Dieses Maximum, wobei $\frac{dk}{dt} = 0$ ist und $\frac{v}{t}$ einen Wendepunkt hat, nimmt also bei wachsendem Drucke an Grösse ab, sein Werth muss auf solche Weise sich allmälig der Nulle nähern. Indem der Ausdehnungscoëfficient a nach Amagat für Gase durch hinreichende Compression jedenfalls abnimmt, wie es auch für Flüssigkeiten in höherer Temperatur immer der Fall ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass, wenn man nur den Druck hinreichend steigert, endlich bei jeder Temperatur $a < \frac{1}{t}$ und somit k selbst als Maximum negativ bleibt. Es muss daher auch einen Druck geben, für welchen das von k bei veränderlicher Temperatur erreichte Maximum $= 0$ ist; in dem bezüglichen Zustande sind die Bedingungen $k = 0$ und $\frac{dk}{dt} = 0$ zugleich erfüllt und hat folglich der Quotient $\frac{v}{t}$, indem mit Verschwinden seines ersten und zweiten Differentialquotienten ein Minimum und ein Maximum desselben zusammentreffen, einen Halt- und Wendepunkt. Nach dem Gesagten ist in diesem Punkte $\frac{dk}{dp}$ negativ. Für $k = 0$ folgt aber aus 8):

$$\frac{dk}{dp} = \frac{v}{t} \cdot \frac{da}{dp}$$

und somit ist daselbst auch $\frac{da}{dp}$ negativ, d. h. es nimmt dann a bei wachsendem Drucke schon ab.

Da für das Maximum von k vom kritischen Punkte aus mit dem Drucke auch die Temperatur zunimmt, so muss im Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{t}$, wo

$$\frac{d^2k}{dp\,dt} = \frac{v}{t} \cdot \frac{d^2a}{dp\,dt}$$

wird, $\frac{d^2a}{dpdt}$ positiv sein; in diesem Punkte nimmt also $\frac{da}{dp}$ mit der Temperatur zu, sich hiedurch dem Nullwerthe nähernd, bei dessen Erreichung a für constante Temperatur ein Maximum ist.

Wenn man den Druck und die Temperatur eines Gases so miteinander wechseln lässt, dass immer $k = 0$ und somit das Gay-Lussac'sche Gesetz erfüllt sei, so muss für die entsprechenden Veränderungen jener zwei Grössen die Differentialgleichung

$$\frac{dk}{dp}dp + \frac{dk}{dt}dt = 0$$

gelten, wofür man wegen der obwaltenden Bedingung auch schreiben kann:

$$\frac{v}{t} \cdot \frac{da}{dp}dp + \frac{dk}{dt}dt = 0.$$

Man sieht, dass vom Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{t}$ aus, dessen Druck der höchste ist, wobei das Gay-Lussac'sche Gesetz noch stattfinden kann, für positive Werthe von $\frac{dk}{dt}$ und also für die Minima von $\frac{v}{t}$ die Temperatur mit dem Drucke abnimmt. Dagegen nimmt von demselben Punkte aus für negative Werthe von $\frac{dk}{dt}$ und also für die Maxima von $\frac{v}{t}$ die Temperatur bei abnehmendem Drucke zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Wegen Abnahme des Druckes und Zunahme der Temperatur nähert sich nämlich a einem Maximum, wo $\frac{da}{dp}$ ver-

schwindet und das Vorzeichen wechselt; hier hat die zum Maximum von $\frac{v}{t}$ gehörige Temperatur einen grössten Werth. Weiterhin nimmt dieselbe mit dem Drucke ab; es fällt somit bei jedem Gase oder Dampfe das Maximum von $\frac{v}{t}$, wie dasjenige von pv, für niedrige Drucke auf niedrige Temperaturen.

Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

Eine gasförmige oder flüssige Substanz kann in einen Zustand versetzt werden, für welchen, wenn v ihr specifisches Volumen und p den obwaltenden Druck bedeutet, die Bedingungen

$$\frac{dp}{dv} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

oder, wenn $e = -v\frac{dp}{dv}$ den Elasticitätscoëfficienten vorstellt, die Bedingungen

$$e = 0 \quad \text{und} \quad \frac{de}{dv} = 0$$

zugleich erfüllt sind. Der Nullwerth von e ist bei diesem Zustande, welcher der kritische heisst, ein Minimum. Erhöht man die Temperatur der Substanz ein wenig über die kritische, so ist das bei ihrer Zusammendrückung von e erreichte Minimum positiv; umgekehrt wird, wenn man die Temperatur erniedrigt, das Minimum von e negativ und es gibt folglich dann für jede Temperatur zwei verschiedene Werthe von v, für welche $e = 0$ ist; bei dem grösseren derselben ist $\frac{de}{dv}$ positiv und daher p ein Maximum, bei dem kleineren ist $\frac{de}{dv}$ negativ und daher p ein Minimum. Zwischen dem Maximum und dem Minimum von p oder für negative Werthe von e ist die Substanz bei keinem Volumen bestandfähig; ist ihr Volumen grösser als bei dem Maximum von p, so heisst sie dampfförmig, ist aber ihr Volumen kleiner als bei dem Minimum von p, so heisst sie flüssig.

Wenn bei Compression eines Dampfes dessen Sättigung eintritt, ist sein Elasticitätscoëfficient e noch entschieden positiv; man kann sich daher denselben ohne Änderung seiner Agregatform noch weiter zusammengedrückt denken, bis $e = 0$ und die Spannung ein Maximum $= p'$ wird. Bei einem den Werth p' erreichendem Drucke hört seine Bestandfähigkeit absolut auf.

Analog ist für eine Flüssigkeit bei einem gewöhnlichen Siedepunkte ihr Elasticitätscoëfficient noch stark positiv; man kann sich daher dieselbe durch Verminderung des äusseren Druckes und dessen Übergang in einen allseitigen Zug, der als ein negativer Druck zu betrachten ist, ohne Änderung der Agregatform zu einem grösseren Volumen ausgedehnt denken, bis $e = 0$ und die Spannung ein Minimum $= p''$ wird. Bei einem algebraisch kleineren Drucke als p'' ist sie absolut nicht bestandfähig. Es ist daher eine Flüssigkeit auch unter dem Drucke ihres Dampfes nicht bestandfähig, wenn dieser Druck kleiner ist als ihre Minimalspannung p''.

Ein solcher Fall kann allerdings bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorkommen, weil dann p'' negativ ist, während der Dampfdruck nur positiv sein kann. Mit steigender Temperatur t nehmen aber p' und p'' miteinander zu, wobei ihre Differenz $p'—p''$ schliesslich abnimmt, bis sie bei der kritischen Temperatur verschwindet und $p' = p''$ wird; die für gewöhnlich negative Minimalspannung p'' muss daher bei einer gewissen Temperatur unterhalb der kritischen das Vorzeichen wechseln. Da jene mit steigender Temperatur abnehmende Volumdifferenz, für welche bei der Compression eines Dampfes der Druck constant bleibt, erst bei der kritischen Temperatur unendlich klein wird, so ist diese als die höchste Sättigungstemperatur des bezüglichen Dampfes zu betrachten und man kann sonach sagen, dass p' und p'' bei dem kritischen Zustande dem ebenfalls hier eine Grenze erreichenden Sättigungsdrucke gleich sind.

Im kritischen Zustande einer gasförmigen oder flüssigen Substanz ist ihr Elasticitätscoëfficient $e = 0$; indem dieser bei constantem Drucke für höhere wie für niedrigere Temperaturen positiv wird, ist jener Nullwerth ein Minimum und somit auch $\frac{de}{dt} = 0$. Demnach bleibt hier die der Bedingung $e = 0$

entsprechende Spannung für das Temperatur-Intervall dt constant; während also für gewöhnlich die beiden der Bedingung $e = 0$ entsprechenden Spannungen p' und p'' mit der Temperatur zunehmen und somit die bezüglichen Differentialquotienten $\frac{dp'}{dt}$ und $\frac{dp''}{dt}$ positiv sind, ist bei der kritischen Temperatur, wo $p' = p''$ wird, zugleich

$$\frac{dp'}{dt} = \frac{dp''}{dt} = 0,$$

d. h. die maximale und die minimale Spannung erreichen hier einen gemeinsamen, dem kritischen Drucke gleichen stationären Grenzwerth.

Eine über ihre kritische Temperatur erwärmte Substanz erfülle ein geschlossenes Gefäss von unveränderlichem Rauminhalte und es sei deren Menge so gewählt, dass sie genau die kritische Dichte habe. Lässt man dieselbe bis zu einer beliebigen Tiefe unter die kritische Temperatur erkalten, so nimmt ihre Spannung p ohne Unterbrechung ab, so dass $\frac{dp}{dt}$ fortwährend und insbesondere auch bei der kritischen Temperatur entschieden positiv bleibt; es ist also der Grenzwerth des im gedachten Falle bei der kritischen Temperatur beginnenden Sättigungsdruckes nicht stationär. Demnach wird, während bei der kritischen Temperatur der Dampfdruck $p = p''$ ist, durch ein geringes Herabgehen unter dieselbe $p < p''$; es tritt somit jene oben erwähnte Bedingung ein, bei welcher eine Flüssigkeit unter dem Drucke ihres Dampfes nicht bestehen kann und es kommt eine solche auch in der That nicht zum Vorschein. Da aber p'' bei hinreichend niedriger Temperatur negativ ist, so muss es eine Temperatur unterhalb der kritischen geben, wo wieder $p = p''$ wird; dies ist der Punkt, bei dessen Überschreitung mit sinkender Temperatur die Flüssigkeit bestandfähig wird und plötzlich zum Vorschein kommt, und wo dieselbe umgekehrt beim Erwärmen vollständig in Dampf übergeht. Diese Temperatur ist also der höchste Siedepunkt der Flüssigkeit, welche dabei noch eine beträchtlich grössere Dichte hat als ihr

Dampf und wo dieselbe, um in solchen verwandelt zu werden, noch einer gewissen Wärmezufuhr bedarf.

Wenn die Menge der Substanz im Gefässe etwas grösser oder kleiner ist, als zuvor angenommen wurde, so hat dies zwar keinen Einfluss auf die höchste Siedetemperatur der Flüssigkeit und den entsprechenden Druck ihres Dampfes, aber der bei der höher liegenden kritischen Temperatur ausgeübte Druck ist dann nicht mehr genau der kritische.

Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren.

Von E. Lippmann und F. Fleissner.

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Professors E. Lippmann in Wien.)

II. Mittheilung.

Unter obigem Titel[1] haben wir die Darstellung einer Oxychinolincarbonsäure beschrieben, welche durch Kochen einer alkoholischen Kalilösung mit Orthooxychinolin und CCl_4 erhalten wurde. Die auf diese Weise gewonnene Oxycarbonsäure zeigte in ihrem Habitus wie in ihren Salzen Ähnlichkeit mit der von Weidel[2] beschriebenen α-Oxycinchoninsäure, unterscheidet sich von derselben durch ihren bei 280° C. liegenden Schmelzpunkt, der eigentlich als Zersetzungspunkt aufzufassen ist, wie durch ihr Verhalten bei der Oxydation, indem diese keine Pyridintricarbonsäure, sondern eine Dicarbonsäure liefert, deren Eigenschaften, Schmelzpunkt, Salze etc. beschrieben wurden.

Endlich ist unsere Säure ebenfalls isomer mit der jüngst von Schmitt und Engelmann[3] beschriebenen, durch Erhitzen von Orthooxychinolinkalium mit flüssiger Kohlensäure erhaltenen Carbonsäure. Da wir wiederholt Gelegenheit hatten, grössere Mengen der Carbonsäure zu bereiten, so fanden wir die Ausbeute günstiger, wenn die früher von uns angegebene Menge von Kalihydrat vermehrt wird. Als das günstigste Verhältniss fanden wir, dass man 40 Grm. Oxychinolin (Ortho), 130 Grm. aus Alkohol gereinigtes Ätzkali, 100 Grm. H_2O und 50 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff mengt, dann so viel Weingeist hinzufügt, dass man eine homogene Lösung erhält, die sich selbst überlassen wird,

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 19 B. 2467.

[2] Weidel und Cobenzl, M. f. Chem. I. 844—855.

[3] Ber. 20, 1217.

bis die stürmische Reaction vorübergegangen, um schliesslich 7 Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht zu werden. Man erhält 10 Grm., das ist 25% des angewendeten Phenols an vollkommen reiner Säure. Längeres Kochen ändert nichts mehr an dieser Ausbeute. Bei der Reinigung verfährt man, wie bereits angegeben, dass man zunächst nach partieller Destillation des Weingeistes wie Chlorkohlenstoffes die alkalische Lösung mit Essigsäure versetzt, dieselbe einige Zeit stehen lässt, den rothbraunen Niederschlag absaugt und mit heissem Wasser wascht. Der so erhaltene rothbraune Rückstand wird mit einer sehr verdünnten Ammonlösung extrahirt, das Filtrat mit Essigsäure, bis letztere vorwaltet, versetzt und filtrirt. Man erhält einen rothgelben Niederschlag, der in verdünnter HCl gelöst und mit concentrirter Säure gefällt wird. Das Chlorhydrat wird neuerdings in H_2O gelöst, mit NH_3 versetzt, bis die Lösung ammoniakalisch reagirt, nöthigenfalls wieder filtrirt, dann mit Essigsäure angesäuert. Geschieht dies in der Siedhitze, so bleibt eine verdünnte heisse Lösung zuerst einen Augenblick klar, alsbald bemerkt man die Bildung von zu Sternen gruppirten Prismen. Die so erhaltene Säure zeigt mit Eisenchloridlösung lebhafte Grünfärbung und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Wasser, Alkohol, Äther schwer, in Benzol und Petroleumäther unlöslich, auch in Eisessig kaum löslich. Ihre Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier, gibt mit essigsaurem Kupfer einen grünen flockigen, mit Quecksilberchlorid einen gelben flockigen, in Essigsäure löslichen, im heissen Wasser unlöslichen Niederschlag. Die Analysen des saueren Silbersalzes wie des basischen Baryumsalzes dieser beiden für diese Oxychinolincarbonsäure charakteristischen Salze wurden früher bereits mitgetheilt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Als wir die Säure zur Gewinnung ihres Äthers mit gewogenen Mengen Ätzkali, Alkohol und Äthyljodid in ein Rohr einschlossen und auf 100° C. erhitzten, beobachteten wir die Rückbildung von Orthooxychinolin, welche wohl auf die Einwirkung von Kalihydrat zurückzuführen ist.

Oxydation. Dieselbe ist, wie ebenfalls früher mitgetheilt wurde, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ausgeführt worden. Das von Braunstein getrennte Filtrat wurde mit Bleiessig in das Bleisalz überführt, dieses wurde in H_2O suspendirt,

mit H_2S entbleit und die von Schwefelblei filtrirte Lösung eingedampft. Man erhielt eine Pyridindicarbonsäure vom Schmelzpunkte 234—235° C., die, wie eine nähere Untersuchung zeigte, bereits bei 140° C. beinahe 1 Molecül CO_2 verliert; dieses immerhin auffallende Verhalten wurde von Hoogewerff und van Dorp an der Chinolinsäure beobachtet, so dass bei 160° C. die Zersetzung vollendet ist. Nach den Versuchen von Skraup schmilzt die Chinolinsäure bei 231° C. und gibt mit Eisenvitriollösung eine blutrothe Färbung mit Silbernitrat ein amorphes, beim Stehen krystallinisch werdendes Silbersalz.

0·714 Grm. Chinolinsäure verloren bei 140° C., längere Zeit erhitzt, 0·209 Grm.

Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
CO_2... 29·28	32·6

Vergleichende Versuche mit der nach Skraup aus Chinolin dargestellten Chinolinsäure zeigten, dass der Zersetzungspunkt dieser Säure bei 140° C. liegt, und dass bei 160° C. die Abspaltung von CO_2 vollendet ist.

Die beim Erhitzen erhaltene Monocarbonsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt 231° C., ihre Analyse, sowie ihre übrigen Eigenschaften als Nicotinsäure erkannt.

Chinolinsaures Silber. Käsiger, weisser, lichtbeständiger, nach kurzer Zeit bereits in der Kälte krystallinisch werdender Niederschlag.

0·3328 Grm. gaben geglüht 0·1878 Grm. Silber.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_4$
Ag... 56·43	56·69

Saures Kaliumsalz. Dasselbe ist bereits von Hoogewerff und van Dorp, sowie später von Skraup analysirt worden und eignete sich vorzüglich zur Identificirung unserer Säure mit Chinolinsäure, da Professor v. Lang es auch krystallographisch untersucht hatte.

Professor A. Schrauf war so freundlich, die ihm übergebenen Krystalle zu messen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Triclin. Säulenförmige Krystalle mit vorherrschendem (110) (010) (100), untergeordnetem (001). Ausgezeichnet spaltbar nach (001). (110) an allen Krystallen rauh und wellig."

(010) (001) = 75° 7′	(010) (110) = 37° circa
(100) (010) = 70° 26′	(001) (110) = 60° circa
(100) (001) = 56° 35′	

„Auf Spaltblättchen ist eine der Hauptschwingungsrichtung 18° gegen die Kante 001/010, die zweite nahe senkrecht zur Kante 001/100 orientirt. Die nach (110) plattenförmigen Krystalle haben die Schwingungsrichtungen ungefähr parallel den Diagonalen der natürlichen Fläche (110) orientirt." Dieses Kaliumsalz wurde dargestellt, indem man die freie Säure mit einer Kalilösung von bekanntem Gehalt versetzte.

Herr Prof. v. Lang theilt über die Messungen der Krystalle des sauern chinolinsauren Kaliums Folgendes mit:

Krystallsystem: triklinisch; beobachtete Flächen: (001) (010) (100) 110).

Normalenwinkel:

010.001 = 73° 50′
100.010 = 69° 40′
100.001 = 56° 0′

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (010). (M. f. Chem., II., 1881, S. 150.)

I. 0·2595 Grm. wasserfreier, bei 110° C. getrockneter Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, geglüht 0·1108 Kaliumsulfat.

II. 0·306 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0·465 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KaNO_4$
Ka....	19·14	19·06
H_2O...	15·19	14·95

Nicotinsäure. Dieselbe war, wie oben erwähnt, durch Erhitzen der Chinolinsäure auf 160° C. Umkrystallisiren erhalten worden. Das Platinsalz wurde in prächtig orangerothen Krystallen

erhalten. Dasselbe war in jeder Beziehung identisch mit dem von Weidel beschriebenen Cloroplatinat.

0·1563 Grm. lufttrockener Krystalle gaben geglüht 0·0443 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2\,PtCl_4+2H_2O$
Pt ... 28·34	28·11

Dasselbe Salz wurde bei 110° C. getrocknet.

0·3845 Grm. wasserfreier Substanz gaben geglüht 0·1145 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5NO_2HCl]_2PtCl_4$
Pt ... 29·77	29·98

Die durch Oxydation erhaltene Pyridindicarbonsäure muss in jeder Beziehung als identisch mit der Chinolinsäure angesehen werden, ein Resultat, welches wohl theoretisch wahrscheinlich erscheint, nachdem constatirt worden, dass nicht allein Chinolin, auch Oxychinolin und dessen Derivate, wo Reste in den Benzolring eingetreten sind, mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, Chinolinsäure liefern. Umgekehrt muss sich die Kohlensäure an eine der CH gruppen im Benzolring angelagert haben, denn wäre die Verbindung im Pyridinkern vor sich gegangen, so hätte eine Pyridintricarbonsäure entstehen müssen. Es ist deshalb diese Carbonsäure als Orthooxychinolinbenzcarbonsäure aufzufassen und zu benennen.

Einwirkung von Brom. Löst man diese Carbonsäure in verdünnter Salzsäure und fügt verdünntes Bromwasser von bestimmten Gehalt zu der letzteren, so bemerkt man bald, dass 2 Moleküle Brom reagiren und dass erst nach Verbrauch dieser Menge freies Brom in der Flüssigkeit sich nachweisen lässt. Hiebei trübt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von CO_2 und lässt bald einen gelben flockigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag fallen. Dieser wurde von der Lösung, die sehr bromwasserstoffreich ist, getrennt, gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält dann hellgelbe

Nadeln, welche die Zusammensetzung des von O. Fischer[1] und Skraup[2] beschriebenen Bibromoxychinolins besitzen und bei 193° C. schmelzen. Es ist also während der Bromirung CO_2 aus-, und das eine der Bromatome an Stelle des in der Carboxylgruppe befindlichen H eingetreten. Nimmt man an, was keineswegs sichergestellt ist, dass die beiden Bromatome die Stellung 2, 3 zur Hydroxylgruppe einnehmen, so würde die Carboxylgruppe die Stellung 2 oder 3 occupiren.

0·2600 Grm. der aus Chloroform umkrystallisirten Substanz lieferten mit CaO geglüht etc. 0·3207 Grm. Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5Br_2NO$
Br	52·46	52·8

Einwirkung von Wasserstoff im status nascens auf Orthooxychinolincarbonsäure.

Dieselbe erfolgt ziemlich leicht und glatt in sauerer Lösung. 10 Grm. der gereinigten Carbonsäure wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung wird so viel HCl zugesetzt, dass sich ein grosser Theil des Chlorhydrates ausscheidet, der sich selbst in der Siedehitze nicht löst, man fügt 30 Grm. möglichst fein granulirtes Zinn hinzu und kocht 2—3 Stunden; während dieser Zeit verschwindet der Niederschlag, sollte dies nicht vollständig erfolgt sein, so wird es durch Zugabe von Zinn beschleunigt, und man erhält aus der schwach gelb gefärbten Lösung beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung von feinen Nadeln, die abgesaugt und mit wenig HCl gewaschen wird, um dann in viel H_2O gelöst und durch Einleiten von H_2S entzinnt zu werden. Das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat liefert, eingeengt und mit wenig HCl versetzt, das reine Chlorhydrat der Hydrosäure.

Tetrahydrooxychinolinbenzcarbonsäure. Dieselbe erhält man aus der Lösung des salzsauren Salzes, wenn dies in H_2O gelöst und mit so viel Ammon versetzt wird, dass sich der

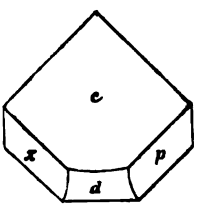
[1] Ber. B. 14.
[2] Ber. B. 15.

anfangs ausgeschiedene Niederschlag wieder gelöst hat. War die ammoniakalische Lösung nicht zu verdünnt, so fällt durch Essigsäure nach kurzer Zeit ein eigelber, krystallinischer Niederschlag, während sich aus einer verdünnteren Lösung erst nach längerer Zeit deutlich ausgebildete, glänzende, würfelförmige Krystalle der reinen Säure ausschieden.

Herr J. Hockauf im mineralogischen Museum bei Herrn Prof. A. Schrauf in Wien hat die Messungen der Krystalle dieser Hydrosäure vorgenommen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Sehr kleine ($^1/_2$ Mm.), hellbraune Kryställchen von annähernd quadratischem Umrisse. Die Flächen derselben sind glänzend, doch nur die Basis gut entwickelt, während die abstumpfenden Flächen sehr schmal sind. Der äussere Habitus ist scheinbar monosymmetrisch, die genauere Untersuchung spricht für Asymmetrie. Die wichtigsten Flächen gehören vier Formen an: Basis *c* (001), Doma *d* (101), an allen Krystallen krumm entwickelt, ebenso die Kante *cd* charakteristisch stark (convex nach aussen) gekrümmt, zwei Pyramidenflächen *p* (111) π ($1\bar{1}1$) mit ihren Gegenflächen. Die Kanten *cp* und $c\pi$ sind, wie beigegebene Figur zeigt, häufig gleich lang entwickelt, so dass monosymmetrischer Habitus entsteht; ebenso häufig aber sind diese Kanten ungleich lang, wodurch verzogene oblonge Täfelchen gebildet werden.

Fig. 1.



Ein ziemlich gut entwickelter Krystall wurde theils goniometrisch, theils unter dem Mikroskope gemessen. An demselben wurden folgende Winkelwerthe ermittelt:

$\pi : c = 1\bar{1}1 : 001 =$ 55° 7′
$p : c = 111 : 001 =$ 54° 39′
$c : d = 001 : 101 = 33° - 44°$ (Schimmerbeobachtung).

Die unter dem Mikroskope gemessenen Kantenwinkel sind nachstehende:

Kante $c\pi$: Kante $cp =$ 85° 30′
Kante $c\pi$: Kante $cd =$ 132° 30′;

daher als erste Annäherung für das nicht vorhandene Prisma die theoretischen Werthe:

$$110 : 1\bar{1}0 = 94° 30'$$
$$110 : 100 = 47° 30',$$

woraus ein Axenverhältniss $a_i = 1 : 0 \cdot 916 : 0 \cdot 958$ resultirt, wenn man die Neigung der Coordinatenaxen, also $\zeta\eta\xi$ circa 90° setzen würde; ebenso wäre, trimetrisch gerechnet, $001 : 101 = 43° 47'$. Es ist daher das krumme Doma *d* wahrscheinlich aus den Flächen 203 und 101 combinirt.

Die Kryställchen sind durchscheinend bis durchsichtig; dichroitisch. Schwingungen parallel zur Kante *cd* sind dunkelbraun, senkrecht zu derselben lichtgrau. Die Axen treten auf der *c* Fläche aus und sind unter dem Mikroskope mit Condensor knapp am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar. Der scheinbare Axenwinkel ungefähr 50°. Die Axenebene nahezu senkrecht der Kante *cd*, also in der scheinbaren Symmetrieebene. Die Axen sind ungleich sichtbar; in der Nähe von *d* tritt die besser sichtbare Axe aus, weil die Bisectrix gegen die Basisnormale um circa 5—10° geneigt ist. Die Dispersion des Axenwinkels ist $\rho > v$; Charakter der Doppelbrechung positiv."

Die Hydrosäure schmilzt unter Zersetzung bei 265° C., sie ist in H_2O Weingeist schwer, in Benzol, Äther, Chloroform gar nicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt deutlich auf Lakmus, ist schwach röthlich gefärbt und reducirt bereits in der Kälte Silbersalpeter.

Während Bleizucker einen pulvrigen Niederschlag fällt, wird durch Zusatz von Kupferacetat ein olivengrüner flockiger, später aber krystallinisch werdender Niederschlag ausgeschieden. Eisenchlorid wie Eisenvitriol, färben die Säurelösung charakteristisch kirschroth. Verdünnte Salpetersäure (1 Theil NO_3H, 3 Theile H_2O) wirkt lebhaft ein, und es bildet sich zunächst das in kalten H_2O schwer lösliche Nitrat, wird erwärmt, so erfolgt weitere lebhafte Einwirkung, die Flüssigkeit wird klar und lässt beim Erkalten braungelbe Nadeln sich ausscheiden. Die Analyse der Hydrosäure ergab folgende Zahlen:

0·1507 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3445 Grm. CO_2 und 0·0780 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C.....	62·34	62·17
H	5·75	5·69

Chlorhydrat. Feine Nadeln, die sich in der Hitze leicht in H_2O lösen, während sie sich in der Kälte ausscheiden; auch in Weingeist ist das Salz löslich. Da das Salz in concentrirter Salzsäure viel schwerer löslich als in verdünnter, so wird die wässrige salzsaure Lösung durch Zusatz von Säure gefällt. Das Chloroplatinat ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht darstellbar.

0·2624 Grm. des über Ätzkalk getrockneten Salzes gaben mit CaO geglüht etc. etc. 0·1547AgCl.

0·3484 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 115° C. 0·264 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3HCl+H_2O$
Cl	14·60	14·34
H_2O ..	7·57	7·27

Sulfat. Dasselbe bildet kugelige, in Wasser schwer lösliche Massen. Das trockene Salz färbt sich beim Erwärmen unter Wasser braun.

0·3665 Grm. gaben mit Chlorbaryum gefällt 0·1590 Baryumsulfat.

0·3938 Grm. verloren bei 120° C. 0·0412 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{11}NO_3)_2H_2SO_4+3H_2O$
SO_3 ...	14·89	14·86
H_2O ..	10·46	10·03

Acetat. Löst man die Hydrosäure in kochendem Eisessig, so fällt aus dieser Lösung nach längerer Zeit ein sehr feiner, fast weisser Niederschlag, der abgesaugt das Acetat vorstellt. Die Essigsäure konnte leicht nach der Destillation mit Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Durch Waschen mit Wasser oder Alkohol verliert das Salz theilweise Essigsäure.

0·1546 Grm. gaben 0·3270 Grm. CO_2 und 0·0806 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3C_2H_4O_2$
C.....	57·68	56·95
H	5·78	5·92

Nitrosoverbindung. Zu ihrer Darstellung wurde zu der in sehr verdünnter HCl gelösten Hydrosäure langsam die theoretisch nöthige Menge salpetrigsauren Natriums, welches ebenfalls in H_2O gelöst war, eingetragen. Weisser krystallinischer Niederschlag, der in verdünnter Säure wie in H_2O mit kirschrother Farbe wenig löslich ist, Silbernitratlösung beim Erwärmen, bei Gegenwart von Ammon bereits in der Kälte reducirt.

Beim Umkrystallisiren aus Weingeist bräunt sich der Niederschlag. Die Krystalle schmelzen bei 195° C. unter stürmischer Zersetzung. Die Substanz gibt in ganz ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction.

0·167 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3363 Grm. CO_2 und 0·0714 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}(NO)NO_3$
C	54·32	54·05
H	4·75	4·50

Äthylirung. Durch Behandeln der Hydrosäure mit Jodäthyl und Alkohol im Rohre bei 100° C. wurde das krystallinische Jodhydrat der Äthyltrihydrooxychinolinbenzcarbonsäure erhalten. Die in diesem Mittel unlösliche gelbe Hydrosäure verwandelt sich in einen in Alkohol ebenfalls unlöslichen aber fast weissen Niederschlag.

Das Jodid bildet weisse, feine, in kalten H_2O schwer, in heissen leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln, die sofort rein, krystallwasserfrei sind.

Löst man dieses Jodhydrat in heissem Wasser, versetzt die Lösung mit Ammon dann mit Essigsäure, so erfolgt, wenn die erstere nicht zu concentrirt ist, nach einiger Zeit die Fällung der Äthyltrihydrooxychinolinbenzcarbonsäure in prächtigen Prismen.

Dieselbe schmilzt unter Aufbrausen bei 220° C., ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie H_2O Alkohol, Äther sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt auf Lakmus nur schwach sauer, reducirt Silbernitrat in der Kälte, gibt mit Eisenchlorid eine braunrothe Fällung und wird nicht mit Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Bromwasser färbt kirschroth, später erfolgt braune Fällung.

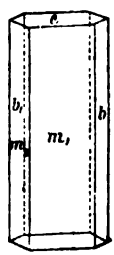
0·1682 Grm. gaben 0·400 Grm. CO_2 und 0·1061 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}(C_2H_5)NO_3$
C	64·85	65·15
H	7·00	6·78

Eine heiss bereitete Lösung dieser Säure scheidet erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure kleine aber ziemlich gut ausgebildete Prismen aus, deren Messung Herr J. Hockauf im mineralogischen Museum bei Herrn Prof. A. Schrauf ausgeführt hat. Derselbe theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Lichtgelbe Krystalle von säulenförmigem Baue. Ausser Basis und Pinakoid sind noch die vier Flächen des Prismas (110) vorhanden. Nach 001 zeigt sich Spaltung. Die äussere Form und die unten angegebenen Winkelwerthe lassen das rhombische System als wahrscheinlich erscheinen. Die Reflexe auf den Basis- und Pinakoidflächen waren annähernd gute, während die Prismenflächen viele und diffuse Reflexe gaben. Die mittleren Werthe der gemessenen Winkel sind folgende:

Fig. 2.



gemessene:	berechnete:
$b : m_1 = 56° 57'$	56° 30′
$m_1 : m_2 = 67° 09'$	67° 00′
$m_2 : b_1 = 55° 50'$	56° 30′
$m_1 : c = 90° 00' 50''$	90°
$m_2 : c = 89° 16' 24''$	90°
$m_2 : c_1 = 90° 02' 36''$	90°

Das Axenverhältniss $a : b : c = 1 : 1·510 : ?$.

Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung ist wegen der mehrfachen Reflexe auf den Prismenflächen kein derart schwerwiegender, um diese Flächen als monosymmetrische Hemidomen ansehen zu können.

Auf 110 zeigt sich fast gerade Auslöschung, und die geringe Differenz — beobachtet wurde 0° 40′—2° 45′ — von 0° kann auf bemerkbare Kantenkrümmung zurückzuführen sein.

Die Spaltplättchen nach 001 zeigen ein Axenbild unter dem Mikroskope mit Condensor. Die Bisectrix fällt mit den Plattennormalen zusammen, also keine Abweichung vom trimetrischen System. Der scheinbare Axenwinkel ist klein, bei 20°; $v > \rho$; Axenebene parallel der Makrodiagonale der Basisfläche. Doppelbrechung sehr schwach, daher optischer Charakter schlecht erkennbar, wahrscheinlich $\dot{c}$.

Dichroismus schwach aus dem gelben ins weisse."

Paraoxychinolinbenzcarbonsäure.

40 Grm. Paraoxychinolin, Schmelzpunkt 194° C., 70 Grm. Natronhydrat, 50 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff und 100 Grm. H_2O wurden gemengt und durch Zusatz von Weingeist eine einheitliche Flüssigkeit erzielt, welche am Wasserbade mit Rückflusskühler, 2 bis 3 Stunden gekocht wurde, wobei die Lösung sich unter Ausscheidung von viel Kochsalz bräunt. Dann wird mit Wasser verdünnt der grösste Theil des Weingeistes und Chlorkohlenstoffes abdestillirt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert filtrirt, hierauf mit NH_3 alkalisch gemacht und der unlösliche braune Rückstand abfiltrirt. Dann wird angesäuert, der Niederschlag mit einem Überschuss von Baryumcarbonat gekocht, heiss filtrirt, mit Essigsäure versetzt, wo dann die Säure in der Hitze als ein brauner krystallinischer, in der Kälte als ein weisser flockiger Niederschlag, der in der Hitze nicht mehr braun erscheint, gefällt wird. Ausbeute: 17 bis 18% des angewendeten Phenols. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Säure schmilzt bei 200° C.[1], gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Das

[1] Bereits wenige Grade über dem Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure in Paraoxychinolin und Kohlensäure.

Baryumsalz ist ein in H_2O schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, wohingegen das Kalksalz leichter löslich ist. Kupfer- wie Silbersalz sind in H_2O beinahe unlöslich und zeigen in der Siedehitze krystallinische Structur. Ebenso fällt Bleizucker einen flockigen, später krystallinischen Niederschlag.

0·189 Grm. gaben 0·4405 Grm. CO_2 und 0·069 Grm. H_2O.

0·297 Grm. gaben bei 19° C. und 745 Mm. Barometerstand 7·19 CC. Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C.....	63·56	63·48
H	4·05	3·70
N	7·19	7·40

Silbersalz. Weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Derselbe wird durch Fällen der wässrigen Säurelösung oder aus dem Ammonsalze mit Silbernitrat erhalten.

I. 0·184 Grm. gaben 0·0665 Grm. Silber.

II. 0·2725 Grm. gaben geglüht 0·0985 Grm. Silber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_6NO_3Ag$
	I	II	
Ag...	36·16	36·14	36·48

Substanz, welche zur Bestimmung I diente, war aus einer Säurelösung, jene von II, aus dem Ammonsalz bereitet worden.

Baryumsalz. Aus einer concentrirten ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbaryum nach einiger Zeit einen braungelben krystallinischen Niederschlag, der in kaltem H_2O schwer, in heissem leichter löslich ist. Aus einer wässrigen Lösung krystallisirt das Salz in Prismen, die sternförmige Configuration zeigen. Sein Krystallwasser verliert das Salz erst beim Trocknen auf 130 bis 140° C.

0·2788 Grm. wasserfreie Substanz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0·1262 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$
Ba....	26·61	26·71

Basisches Bleisalz 0·236 Grm. gaben 0·1748 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5PbNO_3+H_2O$
Pb....	50·59	50·24

Kalksalz. Braungelbe kleine glänzende Nadeln.

0·313 Grm. gaben bei 130° C. getrocknet 0·0651 Grm. H_2O.

0·2479 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·0815 $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_5NO_3)_2Ca+6H_2O$
H_2O ..	20·79	20·61
Ca....	9·66	9·61 [1]

Chlorhydrat. Blättriges Krystallagregat, erhalten durch Lösen der Säure in verdünnter HCl, das im heissen sauren Wasser leichter, in kaltem dagegen schwer löslich ist. Das Salz verliert über Kalk getrocknet keine Salzsäure, das auf diese Weise von der überschüssigen Säure befreite Salz wird, wodurch es sich von der analogen Orthoverbindung unterscheidet, von H_2O unter Bildung der freien Säure zersetzt.

0·2935 Grm. gaben mit Kalk geglüht etc. 0·1831 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3HCl$
Cl....	15·74	15·43

Chloroplatinat. Wenn man eine heisse salzsaure Lösung der Säure mit $PtCl_4$ fällt, so erhält man nach einiger Zeit beim Abkühlen ein dunkelgelbes Krystallpulver, welches abgesaugt mit HCl-hältigen Wasser gewaschen und schliesslich über CaO getrocknet wurde. Das Salz ist selbst in heissem H_2O schwer löslich, eine solche Lösung scheidet nach längerer Zeit den grössten Theil des Salzes in warzenförmiger Form aus.

0·251 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben geglüht 0·0585 Grm. Platin.

---

[1] Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca$.

0·5848 Grm. verloren bei 110° C. 0·0265 Grm. H_2O.

0·2433 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes wurden mit CaO geglüht etc. und lieferten 0·2643 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
Pt	23·3	23·6
H_2O ..	4·54	4·36
Cl	26·87	27·01 [1]

Versuche, welche zur Hydrirung der Paraoxychinolincarbonsäure unternommen wurden, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Kocht man eine salzsaure Lösung dieser Säure mit Zinn längere Zeit, bis die Farbe der Lösung eine hellere geworden, und entzinnt dieselbe mit H_2S, so liefert das Filtrat vom Schwefelzinn neben harzigen Nebenproducten das Chlorhydrat des p. Oxychinolins, welches, mit Ammoniak zersetzt und aus Weingeist umkrystallisirt, das in kleinen Prismen bei 194° C. schmelzende Paraoxychinolin lieferte. Die ursprünglich angelagerte Kohlensäure wird wieder abgespalten.

I. 0·1543 Grm. gaben 0·4175 Grm. CO_2 und 0·0693 Grm. H_2O.

II. 0·1166 Grm. gaben 0·3160 Grm. CO_2 und 0·0544 Grm. H_2O.

III. 0·185 Grm. lieferten bei 24° C. und 746 Mm. Barometerstand 16·4 CC. Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für C_9H_7NO
	I	II	III	
C	73·84	73·91	—	74·48
H	5·13	5·18	—	4·82
N ...	—	—	9·25	9·65

Über die Stellung der Carboxylgruppe konnte die Oxydation mit Permanganat wieder Aufschluss geben, welche in alkalischer Lösung ausgeführt wurde. Der von Braunstein abgesaugte Niederschlag wurde vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt, das so gefällte basische Bleisalz mit

[1] Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_2PtCl_6H_2$.

H_2S zersetzt und die vollkommen entbleite Lösung am Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt.

Die soerhaltene Säure schmilzt bei 234° C. und zeigt die Zusammensetzung wie alle Eigenschaften der Chinolinsäure, so dass man auch bei der Paraverbindung annehmen muss, die CO_2 hätte sich an eine der CH-Gruppen (1, 2, 4) des Benzolrestes angelagert, so dass auch diese Säure als eine Paraoxychinolinbenzcarbonsäure zu betrachten ist.

Bestimmungen der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten.

Von **Theodor Wähner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1887.)

Quincke hat im XXIV. Bande der Wiedemann'schen Annalen[1] eine Reihe von Untersuchungen über die in magnetisirten Flüssigkeiten auftretenden Druckkräfte mitgetheilt, von welchen eine Art zur Bestimmung der Magnetisirungszahlen der Flüssigkeiten besonders geeignet ist. Die Anordnung ist folgende.

Der enge Schenkel einer *U*-förmigen Röhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, ist vertical zwischen die Pole eines Electromagnets gestellt, der weite Schenkel befindet sich ausserhalb der Pole an einer Stelle, wo auch beim Erregen des Magnets die magnetische Kraft nahezu gleich Null bleibt. Wird der Elektromagnet erregt, so wird eine magnetische Flüssigkeit in das magnetische Feld hineingezogen, sie erhebt sich in dem engen Schenkel der Röhre, bis das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit dem magnetischen Zuge das Gleichgewicht hält. Dieser Zug hat den Werth $\frac{1}{2} kH_1^2$, wenn k die Magnetisirungszahl der Flüssigkeit und H_1 die für alle Punkte der Oberfläche der Flüssigkeit gleich angenommene Intensität des magnetischen Feldes bedeutet. Die Höhe h der gehobenen Flüssigkeitssäule ist daher durch die Gleichung

$$h\sigma g = \frac{1}{2} kH_1^2 \qquad (1)$$

bestimmt. σ bedeutet die Dichte der Flüssigkeit, g die Beschleuni-

[1] Quincke, Wied. Ann. XXIV. 347.

gung der Schwere. Diese Gleichung kann, wie Adler[1] gezeigt hat, auch aus dem Ausdrucke für die Energie eines magnetisirten Systems nach dem Principe der virtuellen Verschiebungen abgeleitet werden.

Zu bemerken ist, dass auch die über der Flüssigkeit befindliche Luft unter einem Zuge $\frac{1}{2} k_0 H_1^2$ steht, wenn k_0 die Magnetisirungszahl der Luft bedeutet. Der Druck, den die Luft auf die Flüssigkeit im magnetischen Felde ausübt, ist also um diesen Betrag grösser als der Druck der Luft auf die Flüssigkeit ausserhalb des Feldes. In der Gleichung (1) ist also eigentlich $k - k_0$ statt k zu setzen. Im Folgenden wird jedoch immer die Gleichung (1) angewendet. Aus den daraus abgeleiteten k findet man die wahren Werthe derselben durch Addition von k_0. Es ist $k_0 \cdot 10^6 = 0{\cdot}021$.

Quincke hat statt der Gleichung (1) die Gleichung

$$h\sigma = tH_1^2$$

angesetzt und aus seinen Versuchen die Werthe der Coëfficienten t abgeleitet. Er hat dieselben auch mit denjenigen Werthen verglichen, welche Schuhmeister[2] auf einem ganz anderen Wege für die Magnetisirungszahlen einiger Flüssigkeiten gefunden hat. Daraus, dass letztere ungefähr $g$mal so gross sind, als die von ihm selbst erhaltenen, hat Quincke geschlossen, dass die Bestimmungen Schuhmeister's mit seinen in Übereinstimmung stehen. Aus dem Obigen ist aber zu ersehen, dass diese Übereinstimmung nicht vorhanden ist, da die Magnetisirungszahlen nicht mit g, sondern mit $2g$ multiplicirt die Coëfficienten von Quincke geben.

Aus diesem Anlasse habe ich im Vereine mit Herrn L. Kusminsky über Anregung des Herrn Hofrathes Stefan, unter dessen Leitung auch die Versuche von Schuhmeister ausgeführt und berechnet worden sind, im vorigen Jahre die Lösungen

---

[1] Adler, Über die Energie magnetisch-polarisirter Körper etc. Wiener Sitzb. XCII. II. Abth. 1440.

[2] Schuhmeister, Bestimmung magnetischer Constanten. Wiener Sitzb. LXXXIII. II. Abth. 46.

von Salzen der Eisengruppe (Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel) bezüglich ihres magnetischen Verhaltens nach Quincke's Methode untersucht. Es wurde jedes k für drei verschiedene Feldstärken von 5000 bis 10000 absoluten Einheiten (cm. gr. sec.) bestimmt.

Die drei Werthe kamen einander ziemlich nahe; jedoch war in ungefähr doppelt so viel Fällen ein Sinken, als ein Steigen bei steigender Feldstärke wahrzunehmen; selbst ein und dieselbe Flüssigkeit zeigte dieses verschiedene Verhalten, so dass man nicht mit Sicherheit schliessen kann, ob wirklich bei zunehmender Feldstärke eine Abnahme der Grösse von k eintritt, sondern weit eher annehmen muss, dass die kleinen Abweichungen den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind.

Ohne für jetzt auf die Anordnung der Versuche näher einzugehen, welche ich anlässlich der folgenden Versuchsreihe erörtern werde, will ich nur die Mittelwerthe der aus unseren Messungen erhaltenen Constanten $\mathfrak{k}$ und k für die einzelnen Lösungen angeben. Unter σ stehen die specifischen Gewichte der Lösungen; letztere waren sorgfältig hergestellt und filtrirt worden, die Salze waren als chemisch rein aus der Fabrik der Herren Wirth und Comp. in Wien bezogen.

	σ	$\mathfrak{k}.10^{10}$	$k.10^6$
Eisenchlorid in Wasser	1·2555	84·21	16·521
	1·0996	35·84	7·028
Eisenchlorid in Methylalkohol	0·9787	35·43	6·948
	0·9158	21·83	4·280
Eisensulfat in Wasser.....	1·1365	31·57	6·197
	1·1054	27·67	5·432
Manganchlorid in Wasser	1·1819	79·60	15·618
	1·0837	37·71	7·398
Manganchlorid in Methylalkohol.....	0·9468	30·32	5·947
	0·9051	19·96	3·920
Mangansulfat in Wasser	1·1455	45·16	8·864
	1·0963	31·32	6·143
Kobaltchlorid in Wasser	1·0790	16·26	3·194
	1·0538	13·54	2·653
Kobaltchlorid in Methylalkohol	0·9539	17·54	3·438
	0·9085	11·03	2·161

	σ	$\mathfrak{k}.10^{10}$	$k.10^6$
Kobaltsulfat in Wasser.....	1·1616	27·91	5·475
	1·0850	15·57	3·058
Kobaltnitrat in Wasser.....	1·1401	23·39	4·590
	1·0788	15·22	2·984
Kobaltnitrat in Methylalkohol.....	0·9868	20·12	3·946
	0·9349	14·04	2·751
Nickelchlorid in Wasser	1·1213	9·98	1·958
	1·0581	3·79	0·744
Nickelchlorid in Methylalkohol	1·0015	10·72	2·101
	0·9276	5·92	1·162
Nickelsulfat in Wasser.....	1·1785	9·63	1·889
	1·1155	9·02	1·770

Vergleicht man die Werthe von $\mathfrak{k}$ mit den von Quincke gefundenen,[1] so zeigt sich, dass letztere durchwegs beträchtlich grösser sind, ja in den meisten Fällen nahezu doppelt so gross. (Um auch Lösungen verschiedenen specifischen Gewichtes ungefähr mit einander vergleichen zu können, kann man von der Näherungsformel Gebrauch machen:

$$k_2 = \frac{\sigma_2 - \sigma}{\sigma_1 - \sigma} k_1 ,$$

wenn k_2 und k_1 die Magnetisirungszahlen zweier Lösungen vom specifischen Gewichte σ_2 und σ_1 bedeuten, σ das specifische Gewicht des Lösungsmittels. Die Giltigkeit dieser Formel setzt voraus, dass die Magnetisirungszahl k des Lösungsmittels und der Contractionscoëfficient vernachlässigt werden können gegenüber den Grössen k_2 und k_1.)

Um jedoch noch verlässlichere Zahlen wenigstens für die von Schuhmeister untersuchten Flüssigkeiten zu erhalten, haben vor kurzem Herr L. Kusminsky und ich eine neue Reihe von Versuchen nach Quincke's Methode angestellt. Die Windungsfläche des bei den früheren Versuchen zur Bestimmung des magnetischen Feldes verwendeten Erdinductors war klein und konnte nicht direct gemessen, sondern musste nach der Kohlrausch'schen Methode durch Wirkung in die Ferne[2] bestimmt

[1] Quincke, l. c. S. 385.

[2] Kohlrausch, Wied. Ann. XVIII. 513.

werden. Nunmehr stand uns ein ausgezeichnetes Instrument zur Verfügung, dessen sehr grosse Windungsfläche völlig genau berechnet werden konnte.

Die Anordnung des Versuches war folgende: Der Strom von sieben Grove, welcher durch ein Galvanometer mit Ringmagnet und Ablesespiegel und durch ein Rheochord geleitet wurde, magnetisirte einen kräftigen Elektromagnet mit senkrecht gestellten Schenkeln. Auf letztere waren zwei würfelförmige Anker aus weichem Eisen aufgesetzt, welche in der Mitte ihrer Höhe in horizontalen Durchbohrungen verschiebbare Cylinder aus weichem Eisen trugen, die durch Schrauben festgeklemmt wurden und an den einander zugekehrten Enden flach abgeschliffen waren. Die beiden Polflächen wurden etwa 4 Mm. von einander entfernt aufgestellt; ihr Durchmesser betrug etwa 2·5 Cm. Zwischen den beiden Ankern war ein Querbalken aus hartem Holz angebracht, welcher einerseits dazu bestimmt war, eine Verschiebung der beiden Anker zu verhindern, anderseits aber ein mit einer Mikrometerschraube versehenes Ablesemikroskop trug, an deren Kopf Hundertel und mittels eines Nonius Tausendtel der Umdrehungen abgelesen werden konnten.

Die Höhe t eines Schraubenganges wurde durch Einstellung des Mikroskopes auf die Theilstriche eines vertical gestellten sehr feinen Massstabes nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und ergab:

$$t = 0{\cdot}04296 \text{ Cm.}$$

Die U-förmigen Röhren konnten durch eine passende Vorrichtung so aufgestellt werden, dass die beiden parallelen Schenkel, welche von einander etwa 25—30 Cm. entfernt waren, vertical gerichtet waren, und dass der enge Schenkel, dessen innerer Durchmesser 0·224 C. war, durch die Mitte des Magnetfeldes ging. Durch das Ablesemikroskop wurden die Niveauunterschiede h' im engen Röhrchen bestimmt; jedem h' entspricht aber gleichzeitig ein entgegengesetzter Niveauunterschied δ in der weiten Röhre, wobei

$$qh' = Q\delta,$$

wenn q und Q die Querschnitte sind.

Und es ist der wirkliche Niveauunterschied zwischen beiden Röhren:

$$h = h' + \delta = h'\left(1 + \frac{q}{Q}\right).$$

Durch Quecksilbercalibrirung ergab sich das Verhältniss von q zu $Q = 0{\cdot}0265$, also ist

$$h = h'.\,1{\cdot}0265,$$

oder wenn n die Anzahl der Schraubenumdrehungen in Ganzen und Bruchtheilen bedeutet:

$$h = n.0{\cdot}04296.\,1{\cdot}0265 = n.0{\cdot}04410.$$

Die Zahl n wurde immer aus mindestens vier Beobachtungen als Mittelwerth gewonnen, wobei das Fehlermaximum 5 Hundertel einer Schraubendrehung fast nie überschritt.

Unter f ist in der Tabelle zu jeder „Steighöhe" der mittlere Beobachtungsfehler, gerechnet aus den Fehlerquadraten, angegeben.

Die Steighöhen sind die Unterschiede zwischen der Stellung der Flüssigkeitskuppe, während der Strom geschlossen war, und während er unterbrochen war; und zwar wurde die erstere Ablesung immer zuerst gemacht, damit die Flüssigkeitskuppe wirklich in die Mitte des magnetischen Feldes gebracht werden konnte. Bezeichnen wir die Intensität des magnetischen Feldes bei geschlossenem Strome mit H_1, bei unterbrochenem mit H_0, so ist

$$\sigma h = \mathfrak{k}(H_1^2 - H_0^2),$$

woraus, da der remanente Magnetismus H_0 sehr klein ist gegenüber H_1:

$$\mathfrak{k} = \frac{\sigma h}{H_1^2}\left(1 + \left[\frac{H_0}{H_1}\right]^2\right). \qquad (2)$$

Zur Bestimmung des magnetischen Feldes diente eine flache Spirale von der Windungsfläche f, welche zwischen die beiden Pole so eingestellt wurde, dass ihre Axe die Richtung der Kraftlinien hatte, und welche senkrecht zu dieser Richtung rasch in

grosse Entfernung verschoben werden konnte. Sie war mit einem Erdinductor von der Windungsfläche F, dessen Axe die Richtung der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus hatte, und mit einer Wiedemann'schen Bussole in eine geschlossene Stromleitung eingeschaltet.

Die beiden letzteren Instrumente waren im Nebenzimmer aufgestellt und so weit von einander entfernt, dass directe Wirkungen nicht wahrgenommen werden konnten.

Wird der Erdinductor um einen verticalen Durchmesser um 180° gedreht, so dass seine Fläche F vor und nach der Drehung senkrecht zum magnetischen Meridian steht, so ertheilt der Inductionsstrom der Galvanometernadel einen ersten Ausschlag α. Wird dann die flache Spirale f aus dem magnetischen Felde H_1 in hinreichend grosse Entfernung verschoben, so macht die Galvanometernadel einen ersten Ausschlag α_1. Bedeutet H die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, so verhält sich α zu α_1 wie $2FH$ zu fH_1, es ist also

$$H_1 = \frac{2FH}{f} \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha}. \qquad (3)$$

Die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus wurde durch genaue Schwingungsdauer- und Ablenkungs-Beobachtungen an der Stelle, an welcher der Erdinductor aufgestellt war, mehrfach bestimmt, und es war

$$H = 0{\cdot}1944 \text{[cm. g. sec.]}.$$

Der Erdinductor ist mit einer Vorrichtung versehen, welche den Holzring, der die kreisförmigen Wickelungen trägt, in den beiden Grenzlagen fixirt und ein Zurückschnellen desselben unmöglich macht, so dass die Drehung präcise um 180° geschieht. Die Dimensionen können direct gemessen werden, und es ergibt sich seine Windungsfläche:

$$F = 892239 \text{ □Ctm.}$$

Die kleine Inductionsspirale f wurde auf folgende Weise hergestellt: Ein Ebonitscheibchen von etwa $^1/_4$ Ctm. Dicke und 0·9147 Cm. Durchmesser wurde zwischen zwei Glimmerblättchen gekittet und in einer Holzklemme festgeklemmt; der sehr

dünne, mit Seide übersponnene Kupferdraht wurde darauf in möglichst regelmässigen Lagen aus freier Hand um das Scheibchen gewickelt und zwar in sechs Lagen zu 8, 8, 8, 6, 8 und 7 Windungen. Der äussere Durchmesser dieser kleinen Rolle betrug im Mittel 1·350 Cm.

Ist die Anzahl der kreisförmigen Wicklungen in den aufeinanderfolgenden m Lagen einer Rolle bezüglich a_0, a_1, a_2, ... a_{m-1}, r_0 der innerste Radius, d die Dicke des Ringes, so ist die Fläche

$$f = (nr_0^2 + 2qr_0d + sd^2)\pi;$$

dabei ist

$$n = a_0 + a_1 + a_2 + \ \ldots \ + a_{m-1}$$

$$q = \frac{a_1 + 2a_2 + 3a_2 + \ \ldots (m-1)a_{m-1}}{m}$$

$$s = \frac{a_1 + 2^2a_2 + 3^2a_3 + \ \ldots (m-1)^2a_{m-1}}{m^2}.$$

Die Rechnung ergibt

$$f = 42{\cdot}56 \ \square\text{Ctm.}$$

(Die Drahtlänge wäre: $l = (nr_0 + qd)\ 2\pi = 154{\cdot}13$ Ctm. Durch Messen der Drahtlänge vor dem Wickeln und der Länge der beiden übrig bleibenden Enden hatte sich ergeben: $l = 152$ Cm. Nach Abschluss der Versuchsreihe wurde die Rolle wieder abgewickelt, und es zeigte sich l nun noch grösser als 154 Cm.; es ist dies wohl durch die Zerrung des Drahtes beim Auf- und Abwickeln zu erklären. Daraus ist ersichtlich, wie misslich es ist, aus vor der Wickelung gemessenen Drahtlängen einen Schluss auf die Grösse der Windungsfläche zu ziehen.)

Es dürfte dies wohl eine hinreichend genaue Bestimmung von f sein. Versuche, so kleine Windungsflächen nach der Kohlrausch'schen Methode durch Wirkung in die Ferne zu bestimmen, wie es Quincke gethan hat, haben allzu divergirende Resultate ergeben, als dass sie mit Sicherheit hätten verwendet werden können.

Die beiden Enden des Drahtes der kleinen Spule wurden um einander gedreht, durch eine etwa 40 Cm. lange Glasröhre

geführt und an die Enden der Leitung gelöthet. Die Glimmerblättchen wurden an das Ende der Glasröhre angekittet; das andere Ende der Röhre wurde in eine Messinghülse gekittet, die um eine Queraxe drehbar war; dadurch wurde es möglich, die Spule sehr rasch senkrecht zu den Kraftlinien aus dem magnetischen Felde herauszuführen längs eines Kreisbogens von mehr als 90° und von 40 Cm. Radius, also sicher weit genug, dass am Endpunkte das Potential des magnetischen Feldes = 0 angenommen werden durfte.

Setzen wir die gefundenen Zahlen in die Gleichung (3) ein, so ergibt sich:

$$H_1 = 8152 \frac{\alpha_1}{\alpha}.$$

Das remanente Feld H_0 konnte immer gleich angenommen werden, und zwar im Mittel

$$H_0 = 279 \quad (\alpha_1 = 0{\cdot}40, \ \alpha = 11{\cdot}70).$$

Der Ausschlag α wurde immer durch zwei entgegengesetzte Drehungen des Erdinductors bestimmt; die beiden Zahlen stimmten in der Regel bis auf eine Einheit der zweiten Decimalstelle überein. Für α_1 wurden ebenfalls immer zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen gemacht, welche hinlänglich übereinstimmten (die Unterschiede waren 1 bis 4 Einheiten der zweiten Decimalstelle).

Die Untersuchung geschah nun in der Weise, dass zwischen zwei Bestimmungen der Feldintensität eine Reihe von Steighöhenbeobachtungen gemacht wurde. Gleichzeitig wurde die Intensität des primären Stromes an dem eingeschalteten Galvanometer beobachtet. Zeigte sich eine kleine Abnahme der Feldintensität, so wurde angenommen, dass dieselbe der Abnahme der Stromstärke proportional gewesen sei, und die zwischenliegenden Werthe wurden durch lineare Interpolation gefunden.

Das eingeschaltete Rheochord gestattete, die Stromstärke und damit die Feldstärke beliebig zu verkleinern.

Auf diese Weise wurden die von Schuhmeister untersuchten Flüssigkeiten, nämlich Lösungen von Eisenchlorid in Wasser, ferner Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther

bezüglich ihres magnetischen Verhaltens geprüft. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In den beiden letzten Spalten sind die nach Gleichung (2) berechneten Constanten f und die daraus durch Multiplication mit $2g(g = 980{\cdot}8)$ berechneten Magnetisirungszahlen k verzeichnet.

Flüssigkeit	σ	α	α_1	H_1	h	f	$f.10^{10}$	$k.10^6$
Eisenchloridlösung. I ...	1·4345	11·70	12·415	8650	0·9997	12	191·9	37·63
„ „ ...	„	„	8·42	5867	0·4530	09	189·3	37·12
„ „ ...	„	14·115	4·68	2703	0·0953	24	189·1	37·09
„ II ...	1·3751	11·70	12·20	8500	0·8533	15	162·6	31·89
„ „ ...	„	„	8·42	5867	0·4016	07	160·8	31·55
„ III ...	1·3132	„	12·42	8653	0·7651	32	134·3	26·35
„ „ ...	„	„	8·42	5867	0·3494	05	133·6	26·21
„ IV ...	1·1640	„	12·371	8619	0·4250	12	66·66	13·08
„ „ ...	„	„	8·42	5867	0·1925	03	65·27	12·80
„ V ...	1·1325	„	12·29	8563	0·3367	12	52·07	10·21
„ „ ...	„	11·985	8·93	6074	0·16110	004	49·56	9·72
Wasser	0·9993	11·70	12·378	8624	—0·02051	057	— 2·758	—0·5411
„	„	„	8·42	5867	—0·01014	013	— 2·951	—0·5789
Alkohol	0·795	„	12·29	8563	—0·01980	044	— 2·149	—0·4216
„	„	11·985	8·93	6074	—0·00948	022	— 2·047	—0·4016
Schwefelkohlenstoff	1·270	„	12·71	8645	—0·01499	008	— 2·550	—0·5002
„	„	„	8·93	6074	—0·00705	015	— 2·432	—0·4771
Äther	0·730	11·70	12·29	8563	—0·02058	101	— 2·051	—0·4024
„	„	11·985	8·93	6074	—0·00942	010	— 1·868	—0·3664

Vergleicht man diese Zahlen mit den Mittelwerthen der von Quincke und der von Schuhmeister gefundenen Zahlen:

Flüssigkeit	Quincke's $k.10^{10}$	Schuhmeister's $k.10^{6}$
Eisenchlorid in Wasser.. $\sigma = 1{\cdot}5083$	330·8	—
„ „ „ .. $\sigma = 1{\cdot}388$	—	30·67
„ „ „ .. $\sigma = 1{\cdot}1395$	87·91	—
Wasser	— 4·270	— 0·481
Alkohol	— 3·484	— 0·414
Schwefelkohlenstoff	— 3·987	— 0·407
Äther	— 3·218	— 0·343

so zeigt sich, dass unsere Zahlen etwas mehr als die Hälfte der von Quincke gefundenen betragen, dagegen mit den Schuhmeister'schen ziemlich gut übereinstimmen.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, dem Herrn Assistenten am physikalischen Institute L. Kusminsky, welcher in der freundlichsten Weise an allen Untersuchungen theilnahm, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Über ein neues Dimethoxylchinolin.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Besondere Gründe, die ich in einer demnächst vorzulegenden Arbeit über das Papaverin darzulegen mir vorbehalte, lassen es mir wahrscheinlich erscheinen, dass jene beiden Methoxylgruppen, deren relative Stellung zur vollständigen Aufklärung der Constitution dieses Alkaloids noch zu ermitteln erübrigt, die aber gewiss dem Benzolreste des Chinolins angehören, benachbart sind, und dass sie die Plätze (1′ 2′) oder (2′ 3′) einnehmen, wenn, wie üblich, dem Stickstoff (1) zukommt. Obwohl ich der Lösung dieser Stellungsfrage auch in anderer Weise nahegetreten bin, glaubte ich doch den Versuch machen zu sollen, synthetisch ein Dimethoxylchinolin mit benachbarten Methoxylen darzustellen. Solcher Dimethoxylchinoline sind nach der Theorie drei Isomere möglich; wäre es mir gelungen, gerade dasjenige zu erhalten, zu welchem ich auch durch Spaltung des Papaveraldins [1] mit Ätzkali gelangt bin, so wäre vorerst die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthung, dass die beiden fraglichen Methoxyle im Papaverin benachbart sind, erwiesen gewesen, und auch die Ermittlung ihrer Stellung zum Stickstoff erleichtert worden.

Leider ist dies aber nicht der Fall gewesen, das neue, nachstehend zu beschreibende Dimethoxylchinolin, ist nicht identisch mit jenem aus Papaverin, womit selbstverständlich aber nicht die Unrichtigkeit meiner Vermuthung ausgesprochen ist. Ich habe dasselbe daher aber vorläufig nicht eingehender untersucht, und will nur die Beobachtungen, welche ich zur Prüfung

[1] Monatshefte für Chemie.

seiner Identität oder Verschiedenheit mit jenem aus Papaverin gemacht habe, in Kürze mittheilen.

Als Ausgangsmateriale diente mir Veratrumsäure $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(OCH_3) = (1:3:4)$, die ich durch Methylirung und nachfolgender Oxydation mit übermangansaurem Kalium aus Eugenol erhalten hatte. Die Veratrumsäure wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Matsmoto[1] nitrirt und von den gleichzeitig entstehenden anderen Nitroverbindungen getrennt. Die so rein erhaltene Nitroveratrumsäure verhielt sich ganz so, wie es die beiden genannten Chemiker beschrieben haben. Sie wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Zinndoppelsalz der Amidoveratrumsäure direct, da die Salzsäureverbindung und noch mehr die freie Säure äusserst unbeständig sind, mit Glycerin nach Skraup's Methode condensirt.

31 Grm. des Zinndoppelsalzes, entsprechend 14·5 Grm. Amidosäure, 6 Grm. Nitrobenzol, 20 Grm. Glycerin und 22 Grm. concentrirter Schwefelsäure wurden im Ölbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei 170° tritt die Reaction ein, die Masse färbt sich braun; nach einstündigem Erhitzen wird in Wasser gegossen und von nicht unbeträchtlichen Mengen eines sich ausscheidenden braunen Niederschlages abfiltrirt. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Zinn vollständig befreit und der Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit durch Kochen ausgetrieben. Der sauren Lösung entzog Äther nur geringe Mengen schmieriger Substanz. Es wurde nun mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und wieder mit Äther geschüttelt. Die wässerige Lösung war nun roth, die ätherische hellgelb gefärbt und überdies hatte sich eine in beiden Flüssigkeiten unlösliche braune Schmiere ausgeschieden. Der Äther wurde klar abgezogen und abdestillirt, er hinterliess ein dunkelgelb gefärbtes, brennend schmeckendes Öl, dessen Geruch an jenen des Chinolins erinnert; es dunkelt beim Stehen an der Luft nach. Aus der braunen Schmiere und ebenso aus dem oben erwähnten, stark zinnhältigen braunen Niederschlage habe ich auf keine Weise brauchbare Producte isoliren können.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. IX. S. 938.

Das erhaltene Öl ist, wie ich vorgreifend mittheilen will, in der That ein Dimethoxylchinolin; die Ausbeute daran war eine sehr mässige. Bei der Condensation der Amidoveratrumsäure mit Glycerin wird also die Carboxylgruppe abgespalten.

Da es mir hauptsächlich darum zu thun war, zu constatiren, ob die erhaltene Base identisch oder isomer mit jener aus dem Papaverin ist, habe ich von der Bestimmung des Siedepunktes und von einer Reinigung durch Destillation abgesehen, die bei der geringen verfügbaren Menge wohl mit empfindlichen Verlusten verbunden gewesen wäre, umsomehr als der Siedepunkt kaum zur Entscheidung der offenen Frage etwas beigetragen hätte, da ja die isomeren Dimethoxylchinoline bei nahezu derselben Temperatur sieden dürften.

Das basische Öl wurde daher in verdünnter Salzsäure gelöst, von der es mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen wird. Es wird zur Krystallisation eingedampft, wodurch weisse feine Nadeln des Hydrochlorats zur Ausscheidung kommen. Dieselben zerfliessen nicht an der Luft, sind aber in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, so dass sie zur Reinigung daraus umkrystallisirt werden können. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser, das bei 110° leicht ausgetrieben wird.

0·4325 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·2824 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
HCl....	16·60	16·18

I. 0·4468 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·0324 Grm. Wasser.

II. 0·4738 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl+H_2O$
	I	II	
H_2O....	7·47	7·66	7·39

Versetzt man eine wässerige Lösung des salzsauren Dimethoxylchinolins mit Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber pulvriger Niederschlag, der in Wasser nicht allzuschwer löslich ist, und daraus in sehr feinen mikroskopischen, zu Rosetten angeordneten Nadeln beim Erkalten ausfällt, welche die Zusammensetzung des Platinchloriddoppelsalzes zeigten.

0·3330 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4054 Grm. Kohlensäure, 0·926 Grm. Wasser und 0·0824 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{11}H_{11}NO_2HCl)PtCl_4$
C	33·20	33·57
H	3·09	3·06
Pt....	24·68	24·69

Das lufttrockene Salz verlor bei 110° eine nicht ganz Einem Äquivalent Krystallwasser entsprechende Menge Wassers. 0·3392 Grm. Substanz verlor 0·0062 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{11}H_{11}NO_2HCl)PtCl_4+H_2O$
H_2O....	1·83	2·24

Die Pikrinsäureverbindung der neuen Base wird erhalten durch Vermischen von Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung oder durch Fällung des Chlorhydrates mit pikrinsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung. Es ist ein voluminöser citronengelber Niederschlag, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, aber aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden kann. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in zarten Nädelchen aus, die abfiltrirt und getrocknet, eine glänzende verfilzte Masse darstellen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 257°, und beim Schmelzen zeigt sich stürmische Zersetzung; schon bei 235° fängt die Substanz an, sich allmählig zu schwärzen.

0·4809 Grm. Substanz gaben 0·0865 Grm. Kohlensäure und 0·1528 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$
C....	48·18	48·80
H....	3·53	3·35

Das Chromat wird erhalten durch Versetzen des salzsauren Salzes der Base mit Kaliumbichromat. Es fällt in Form eines hellgelben Niederschlages nieder, der abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, aus dem es sich beim Erkalten als hellgelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Unter dem Mikroskope erkennt man schöne, rosettenartig angeordnete Spiesse oder auch gewundene und vielfach verzweigte Nadeln. Beim Stehen an der Luft und am Lichte werden dieselben dunkler und missfärbig und verlieren ihren Glanz.

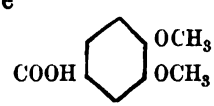
0·2980 Grm. Substanz gaben 0·0771 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen:

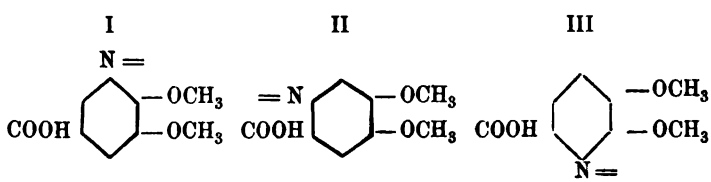
	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
CrO_3....	34·23	33·60

Über die Stellung der beiden benachbarten $-OCH_3$-Gruppen zum Stickstoff ist Sicheres aus Vorliegendem nicht zu schliessen, da die Stellung der NO_2-Gruppe in der Nitroveratrumsäure nicht bekannt ist.

Die Veratrumsäure

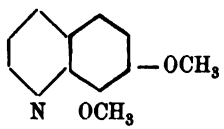


kann drei von einander verschiedene Mononitro-, respective Amidoverbindungen liefern:



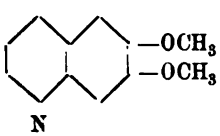
Die den Formeln I und III entsprechenden Amidosäuren können nur je ein Chinolinderivat durch Condensation mit Glycerin bilden, weil die NH_2-Gruppe in ihnen in der Orthostellung zu einem Methoxyl sich befindet. Unter der Voraussetzung, dass unter allen Umständen das CO_2 der Carboxylgruppe vor Eintritt der Condensation oder während derselben weggeht, müssten diese beiden isomeren Amidosäuren das identische Dimethoxylchinolin liefern.

A.

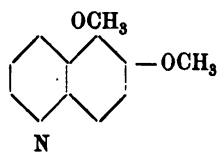


Die der Formel II entsprechende Amidoveratrumsäure hingegen kann unter der gleichen Voraussetzung zu zwei von einander verschiedenen Dimethoxylchinolinen führen.

B.



C.



Es könnte demnach aus der Nitroveratrumsäure mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe jedes der drei überhaupt von der Theorie vorausgesehenen Dimethoxylchinoline entstanden sein.

Nach den bisher bei der Glycerincondensation mit aromatischen Säuren gemachten Erfahrungen ist aber eine Abspaltung von CO_2 vor, während oder nach der Reaction nicht zu erwarten, so dass, da die Bildung einer Benzocarbonsäure im vorliegenden Falle auch in untergeordneter Quantität nicht nachgewiesen werden konnte, die Vermuthung nahe liegt, die Kohlensäureabspaltung habe ihre Ursache darin, dass die Ringschliessung des Pyridinkernes dort vor sich geht, wo die Carboxylgruppe ausgelöst wird. Wenn diese Vermuthung richtig ist, so müsste in der Nitroveratrumsäure die NO_2-Gruppe eine

Orthostellung zur COOH - Gruppe einnehmen, das heisst, sie müsste nach Formel II oder III zusammengesetzt sein. Unter diesen beiden Formeln wäre dann III die wahrscheinlichere, weil unter Zugrundelegung derselben eine Chinolinbildung n u r unter Austreibung von CO_2 stattfinden kann. In diesem Falle würde dem beschriebenen neuen Körper die Formel *A* zugesprochen werden müssen. Allerdings ist der Einwurf, dass die CO_2-Gruppe schon vor der Reaction unter dem Einflusse der hohen Temperatur und der Schwefelsäure ausgetrieben werden könne, nicht zu entkräften.

Über Convection der Elektricität durch Verdampfen.

Von Dr. **Ernst Lecher**,
Docent an der k. k. Universität Wien.

Die in folgender Notiz geschilderten Experimente beziehen sich auf die Frage, ob der aus einer elektrisirten Flüssigkeitsoberfläche aufsteigende Dampf Elektricität mit sich führe oder nicht.

L. J. Blacke [1] hat eine Reihe einschlägiger Versuche vorgenommen und gelangte durch dieselben zu dem Schlusse, dass eine Convection der Elektricität durch den aufsteigenden Dampf von Wasser, Kochsalzlösung, Schwefelsäure, Alkohol, Seewasser und Quecksilber nicht nachweisbar sei. Seit Publication dieser Arbeit ist eine Abhandlung von Franz Exner erschienen: „Über die Ursache und die Gesetze der atmosphärischen Elektricität“.[2] Die daselbst mit überzeugender Beweiskraft ausgearbeitete Hypothese von Peltier fordert als wichtige Prämisse ihrer Richtigkeit, dass der Dampf einer elektrischen Flüssigkeit Elektricität mit sich führen müsse. Exner bedient sich zum Nachweise dieser Thatsache zweier Methoden: Die erste zeigt, dass eine elektrisirte Flüssigkeit rascher verdampft, als eine unelektrische, während die zweite Methode direct die Elektrisirung des aufsteigenden Dampfes nachweist.

Durch meine Versuche gelange ich, im Widerspruche mit Blacke zu denselben Ergebnissen wie Exner, habe jedoch die Überzeugung gewonnen, dass nur die zweite der eben erwähnten Methoden Beweiskraft habe.

---

[1] Wied. Ann. (1883.) Bd. 19. S. 524.

[2] Sitzber. der Wr. Akad. Bd. 93, II. (1886.) S. 250.

Rascheres Verdampfen einer elektrisirten Flüssigkeit.

Es hat bereits Mascart[1] mittels der Wage nachgewiesen, dass eine elektrisirte Wasserfläche rascher verdampft, als eine nicht elektrisirte. Exner zeigt dasselbe direct durch die Volumsabnahme der Flüssigkeit mit Hilfe eines Horizontal-Manometers; die Flüssigkeitsoberfläche sinkt rascher, wenn sie elektrisirt wird.

Diese Methode leidet aber, wie ich glaube, an einer vielleicht kaum zu vermeidenden Fehlerquelle, so dass man nicht aus der experimentell gesicherten Thatsache des rascheren Verdampfens einer elektrisirten Flüssigkeit auf eine Elektrisirung des Dampfes schliessen darf. Die Ursache der rascheren Verdampfung ist vielmehr in allererster Reihe in Luftströmungen zu suchen, welche bei hohen Spannungen unter dem Namen eines „elektrischen Windes" bekannt sind.[2]

Ich kam zu dieser Anschauung, als ich eine weitere einschlägige Frage studiren wollte, wo es mir infolge der Luftströmungen unmöglich war, ein befriedigendes Resultat zu erlangen.

Diese weitere Frage bezieht sich auf die Verdampfungswärme der elektrisirten Flüssigkeit: Ändert sich die Verdampfungswärme, d. h. jene Anzahl Calorien, welche nöthig sind, um eine Gewichtseinheit der Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln, durch Elektrisirung oder nicht? Es erschien mir nämlich wahrscheinlich, dass im Falle einer Elektrisirung des Dampfes ein Theil der zum Verdampfen nöthigen Energie durch die elektrische Energie geliefert werden könnte, und ich hoffte, durch eine nicht allzu complicirte Versuchsanordnung eine eventuelle Abnahme der Verdampfungswärme experimentell nachweisen zu können. Nach dieser Auffassung wird im Funken trotz des Verdampfens der Elektroden sogar Wärme erzeugt; es würde somit bei nöthiger Dichte der Elektricität die Verdampfungswärme nicht nur kleiner, sondern sogar negativ, weil nämlich in diesem Falle die elektrische Energie nicht nur für die ganze zum Ver-

---

[1] C. R. (1878.) Bd. 76.

[2] Siehe z. B. die Arbeit von A. v. Obermayer und M. v. Pichler. Sitzber. d. Wr. Akad. Bd. 93. II. (1886.) S. 409.

dampfen nöthige Wärme aufkommt, sondern sogar noch einen Überschuss liefert.

Leider aber liess folgende von mir angewendete Methode eine directe Entscheidung über die Möglichkeit obiger Anschauung aus verschiedenen Gründen nicht zu. Ein cylindrisches Hohlgefäss aus Metall, 15 Ctm. im Durchmesser und $^1/_2$ Ctm. Höhe, war einerseits durch einen Glashahn in directer Communication mit der äusseren Luft und durch eine zweite kleine Seitenöffnung in Verbindung mit einem Horizontalmanometer, welches selbst kleine Druckänderungen im Innern des Hohlgefässes rasch anzeigt. Die obere Platte dieses Hohlgefässes war concav wie eine flache Schüssel nach abwärts (und einwärts) gedrückt. Das Ganze ist somit ein empfindliches Luftthermometer, dessen obere Aussenfläche wie ein flacher Teller mit Flüssigkeit gefüllt werden kann.

Füllt man zunächst Wasser in den eben erwähnten Teller, so wird dasselbe verdampfen, die Luft im Innern dieses hohlen Tellers sich abkühlen und zusammenziehen; der Glashahn wird offen gelassen und erst nach Eintritt eines stationären Temperaturzustandes geschlossen. Die Index-Flüssigkeit im Manometer steht dann ganz ruhig; wurde nun aber die Wasseroberfläche mittels einer Influenzmaschine stark elektrisirt, so trat bei den Vorversuchen trotz der raschen Verdampfung des Wassers eine Erwärmung ein, welche Erwärmung aber, wie ich mich bald überzeugen konnte, mit den von mir erwähnten Ursachen nichts zu thun hatte. Es trat nämlich diese Erwärmung auch bei Elektrisirung des vollständig getrockneten Luftthermometers ein und konnte zwar durch ein sorgfältiges Überziehen mit Paraffin sehr geschwächt, nicht aber unmerklich gemacht werden. Dieses Erwärmen durch das blosse Ausströmen der Elektricität aus dem Metall-Thermometer macht die ganze Methode für die unmittelbar von mir vorgenommene Untersuchung illusorisch.

Der bei diesem Ausströmen auftretende elektrische Wind lässt aber auch, wie bereits früher erwähnt, die von Exner gemachte Schlussfolgerung einer Convection der Elektricität durch Verdampfen als keine zwingende erscheinen. Das eben geschilderte Apparatchen zeigt nämlich in geradezu überraschender Weise die Zunahme der Verdampfung beim Elektrisiren. Gibt man Äther oder Alkohol auf das Luftthermometer und

schliesst man nach Eintreten des stationären Zustandes den Glashahn, so zeigt sich beim Elektrisiren infolge des rascheren Verdampfens eine sehr beträchtliche Temperaturabnahme und man kann durch Nähern eines Leiters, z. B. eines Fingers, bis auf eine Entfernung von etwa 10 Ctm. eine Temperaturabnahme von oft 10° C. erreichen.

Man kann also auch thermometrisch in sehr augenfälliger Weise zeigen, dass eine elektrisirte Flüssigkeit rascher verdampft als eine unelektrische. Die Schlussfolgerung aber, dass dies eine Folge der Elektrisirung des Dampfes sei, ist nicht gestattet, es ist vielmehr in erster und fast einziger Linie eine Folge des elektrischen Windes, welcher auch die Entscheidung der viel subtileren Frage nach der Grösse der Verdampfungswärme unmöglich macht.

Directer Nachweis der Elektrisirung des Dampfes.

Wie bereits Eingangs erwähnt, gelang Exner, wenigstens für Alkohol und Äther, der directe Nachweis, dass der Dampf einer elektrisirten Flüssigkeit wieder elektrisch sei.

Ich habe nun eine sehr einfache und, wie ich glaube, bis auf einen wohl kaum zu umgehenden Punkt auch einwurfsfreie Methode gefunden, obige Thatsache einer Elektrisirung des Dampfes leicht und auch für Wasser zu zeigen. Ein Thomson'sches Elektrometer ist in der Art justirt, dass die beiden Quadrantenpaare mit je + 5, resp. —5 Volt dauernd geladen sind, während die Lemniscate mit einer etwa 2 M. entfernten, möglichst frei im Zimmer stehenden isolirten Kugel Nr. I (3 Ctm. Durchmesser) verbunden ist. Dieser Kugel steht in 2—3 M. Entfernung eine zweite gut isolirte Kugel Nr. II (3 Ctm. Durchmesser) gegenüber, welche mit Hilfe einer Influenzmaschine bis zum Potentiale von 25.000 Volt geladen werden kann. Zuerst ist die Lemniscate und Kugel Nr. I zur Erde abgeleitet, indess die Kugel Nr. II zu einem beliebigen Potentiale elektrisirt wird. Unterbricht man dann die Erdleitung und sind die Apparate genügend isolirt, so bleibt das Elektrometer absolut in Ruhe, aber nur, wenn Kugel Nr. II vollständig trocken ist. Befindet sich hingegen auf II ein selbst minimaler Wassertropfen, so wird nach Aufhebung der eben erwähnten Erdleitung die Lemniscate einen ziemlich beträchtlichen

Ausschlag angeben, welcher nur dadurch erklärt werden kann, dass der von II weggehende Wasserdampf elektrisch ist.

Statt der Kugel Nr. II wendete ich auch hohle Halbkugeln an, deren Ränder wulstförmig abgebogen und welche aussen sorgfältig mit Paraffin überzogen waren. In den Hohlraum dieser Kugeln kam dann die zu untersuchende Flüssigkeit; durch Einlegen von etwas Filtrirpapier, dessen Spitze ein wenig über die Oberfläche herausragt, kann die Erscheinung, welche der Reihe nach bei Wasser, Alkohol und Äther anstieg, besonders stark gemacht werden. Auch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gibt ein sehr auffallendes Resultat.

Man kann eine Art Gegenprobe in der Weise vornehmen, dass man nicht wie früher die influenzirte Kugel zur Erde ableitet, sondern durch ein zur Erde abgeleitetes Metallnetz vor einer Influenzirung schützt. Die befeuchtete Kugel II wird durch einige Minuten elektrisirt, dann zur Erde abgeleitet und hierauf das schützende Metallnetz entfernt. Der Elektrometerausschlag zeigt auch jetzt noch das Vorhandensein einer influenzirenden Dampfwolke an, welche sich allmälig zerstreut.

Aus verschiedenen Versuchen ergab sich aber, dass eine sichtbare Wirkung nur bei sehr grosser Dichte der Elektricität eintrat und dass auch dann noch die durch den Dampf mitgeführte Elektricitätsmenge eine sehr geringe war. Dieser Umstand dürfte die Ursache sein, warum Blacke ein negatives Resultat erhielt. Allerdings liegt in eben diesem Grunde die Möglichkeit eines Einwurfes, dass nämlich bei so hoher Dichte der Elektricität nicht mehr von einem Verdampfen im gewöhnlichen Sinne, sondern von einer Art Zerstäubung der Flüssigkeit die Rede sein könne.

Jedenfalls aber ist bewiesen, dass man durch starkes Elektrisiren einer Flüssigkeitsoberfläche eine durch längere Zeit frei schwebende, elektrisirte Dampfwolke oder Wolke aus Flüssigkeitströpfchen bilden, resp. deren Influenzwirkung nachweisen kann.

Universität Wien, Phys. Cabinet.

XVI. SITZUNG VOM 23. JUNI 1887.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine dritte Mittheilung des Herrn Prof. Albert v. Ettingshausen: „Über die neue polare Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme."

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Boltzmann eine im physikalischen Institute der Universität in Graz ausgeführte Arbeit des Herrn Richard Hiecke: „Über die Deformation elektrischer Oscillationen durch die Nähe geschlossener Leiter."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen von Herrn P. Carl Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, vor:

1. „Über das Verhalten der Flüssigkeiten und der stark comprimirten Gase."
2. „Über das Verhalten des Wasserstoffes zum Mariotte'schen Gesetze".

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Dr. Petzval überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Oskar Simony an der Wiener Hochschule für Bodencultur: „Über den Zusammenhang gewisser topologischer Thatsachen mit neuen Sätzen der höheren Arithmetik und dessen theoretische Bedeutung."

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine Abhandlung des Herrn Stanislaus Bondzyński: „Über Sulfhydrilzimmtsäure und einige ihrer Derivate" aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Prof. M. Nencki in Bern.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität: „Über elektromotorische Verdünnungsconstanten" (II. Mittheilung), von Herrn Julius Miesler.

Ferner überreicht Herr Prof. Loschmidt über eine in demselben Laboratorium von Herrn Dr. James Moser ausgeführte Untersuchung eine Mittheilung: „Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisirung".

Das w. M. Prof. Ed. Suess legt die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Schwankungen der Wassermenge in umschlossenen Meerestheilen vor.

Herr Josef Sterba in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Zur Theorie der elliptischen Functionen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Wedenski, N., „Über die Beziehungen zwischen Reizung und Erregung im Tetanus. (Mit 13 Tafeln.) Jekatharinenburg, 1886; 8°.

Über einen Satz von Euler-Brioschi-Genocchi.

Von Dr. **Anton Puchta,**

a. o. Professor für Mathematik an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1887.)

Einleitung und Übersicht des Inhaltes.

Von Euler (Acta Petrop. 1777, I, 2, S. 48) rührt der bekannte Satz her, dass zwei Summen von je vier Quadraten sich auf vier Arten wieder als Summe von vier Quadraten bei der Multiplication darstellen lassen. (Vergl. hiezu Baltzer: Determinanten, 3. Auflage, S. 50.) Diese vier Arten ergeben sich sofort durch die Multiplication von zwei Determinanten zweiten Grades, je nachdem hiebei Zeilen mit Zeilen oder Colonnen mit Colonnen oder Zeilen mit Colonnen componirt werden. Sind nämlich a, b, c, d complexe Zahlen, etwa $a = \alpha+\beta i$ etc. und also die Norm von a durch den bekannten Ausdruck $Na = \alpha^2+\beta^2$ gegeben, ferner a', b', c', d' die zu a, b, c, d conjugirten complexen Zahlen, so erhält man entweder mittels Determinanten oder auch direct die Gleichung

$$(Na+Nb)(Nc+Nd) = N(ac+bd)+N(ad'+bc')$$

und analog drei andere Gleichungen, welche den Euler'schen Satz geben. Dieser Satz von Euler wurde später von Brioschi im 52. Bande von Crelle verallgemeinert, indem gezeigt wurde, dass auch das Product zweier Summen von je acht Quadraten sich als Summe von acht Quadraten darstellen lasse. Brioschi's Verallgemeinerung ergab sich mittels Determinanten, indem gezeigt wird, dass das Quadrat einer Determinante sich immer als eine sogenannte „gauche symmétrique" darstellen lasse, wenn die Ordnung der ursprünglichen Determinante eine gerade Zahl ist.

Genocchi hat dann später in den „Annali di matematica pura ed applicata, tom. 3, 1860" den Euler-Brioschi'schen Satz verallgemeinert, indem er zeigte, dass die Summe von

2^n Quadraten, mit einer analogen Summe von 2^n Quadraten multiplicirt, sich wieder, und zwar auf mehrere Arten — die Anzahl dieser Arten ist nicht genau angegeben, wenn auch sofort erkennbar — als Summe von ebenso vielen Quadraten darstellen lasse.

Zur Charakterisirung der Methode von Genocchi's Verallgemeinerung mag hier nur erwähnt werden, dass dieselbe wesentlich die Euler'sche ist, indem beliebig viele Factoren von der Form x^2+ay^2 bei der Multiplication sich wieder auf diese Form X^2+aY^2 reduciren lassen, wobei X und Y sich ganz und rational durch die $xy, x_1y_1 \ldots$ ausdrücken lassen, wie man sofort erkennt, wenn x^2+ay^2, worin stillschweigend a als positiv und von einem Quadrat verschieden vorausgesetzt ist, in seine complex conjugirten linearen Factoren zerfällt und mit diesen dann nach den bekannten Regeln operirt wird. Ich werde übrigens später zeigen, dass Genocchi's Verallgemeinerung keine ist im gewöhnlichen Sinne, sondern nur unter sehr beschränkenden Voraussetzungen in Bezug auf die einzelnen Summanden gilt, ja dass sie für das Product von zwei Summen mit je vier Quadraten nicht einmal die Allgemeinheit des Euler'schen Satzes, geschweige die des Brioschi'schen gibt.

Der Satz von Euler und dessen Verallgemeinerung von Brioschi und Genocchi hängt wesentlich mit der Composition der quadratischen Formen von 2^n Variablen zusammen und gibt das Fundament ab für die Darstellung einer zusammengesetzten Zahl als Summe von vier Quadraten nach dem Fermat'schen Satz, den Jacobi bekanntlich mit Hilfe der elliptischen Functionen bewiesen hat.

Um nun den wesentlichen Inhalt des Nachfolgenden zu charakterisiren, bemerke ich Folgendes: Bei Euler, Brioschi und Genocchi beruht die Methode entweder auf den Eigenschaften complex conjugirter Zahlen bei der Multiplication oder den Determinanten und es ist in keinem der drei erwähnten Aufsätze weder die Anzahl der Darstellungsarten des Productes erschöpft, noch auch eine einfache im Wesen der Sache liegende Methode angegeben, welche die Entscheidung gibt, ob z. B. für zwei Summen von je 16 Quadraten, falls sie zu einem Producte vereinigt werden, im allgemeinsten Falle, also abgesehen

von der sehr specialisirenden stillschweigenden Voraussetzung bei Genocchi, eine etwa dem Brioschi'schen Satze analoge Gleichung noch existirt. Ich werde desshalb im Folgenden eine sehr einfache Methode angeben, welche nicht blos die bisher bekannten Gleichungen von Euler und Brioschi einfach zu bilden lehrt und die Entscheidung für die Existenz oder Nichtexistenz analoger Gleichungen vollständig zu geben vermag, sondern mit einem Schlage sofort alle überhaupt möglichen Darstellungen des Productes gibt. So wird sich im Nachstehenden zeigen, dass man nicht wie bei Euler blos vier Arten für das Product zweier Summen von je vier Quadraten im allgemeinen Falle, d. h. die Summanden ganz allgemein vorausgesetzt, erhält, sondern 96 Arten, und an Stelle der einen Brioschi'schen Gleichung, welche wahrscheinlich infolge eines nicht erwähnten Druckfehlers unrichtig ist, treten sofort 10,321.920 analoge Gleichungen und der Beweis, dass nicht mehr im Allgemeinen existiren können. Ich werde weiter die Euler-Brioschi'schen Gleichungen geometrisch interpretiren, was einen bemerkenswerthen Satz in der Geometrie von Räumen der Dimension 2^n gibt und schliesslich zeigen, dass der geometrische Inhalt der Euler-Brioschi'schen Gleichung für Räume von der Dimension 2^n bei beliebig grossen n als richtig bestehen bleibt, ja eigentlich auch für Räume mit ungerader Dimensionszahl ebenfalls gilt. Dem Gesagten entsprechend gliedert sich das Folgende in drei Abschnitte, indem ich im ersten kurz zeige, dass die Genocchi'sche Beweisführung nicht die Allgemeinheit im gewöhnlichen Sinne gibt, sondern dieselbe sehr wesentlich specialisirt, dann im zweiten den geometrischen Inhalt der Euler-Brioschi'schen Gleichungen aufdecke und ihre geometrische Giltigkeit für Räume beliebiger Dimension darlege, wobei der analytische Inhalt sich nicht immer mit dem geometrischen völlig deckt, und im dritten Abschnitte die Methode, welche aus der geometrischen Interpretation leicht folgt, auf die Euler-Brioschi'schen Gleichungen wirklich anwende, um die oben gegebene Behauptung völlig in Evidenz zu stellen und die Allgemeinheit meiner Methode auch auf complicirtere Fälle klarzulegen. Es wird sich dabei auch herausstellen, dass durch die erwähnte Verallgemeinerung der Euler'schen Gleichung in der That die Mittel gewonnen wurden

um im Allgemeinen anzugeben, auf wie viele Arten eine zusammengesetzte ganze Zahl als Summe von vier Quadraten dargestellt werden kann, falls die sämmtlichen Darstellungen der Factoren bekannt sind.

I. Abschnitt.

Nachweis, dass die Genocchi'sche Verallgemeinerung nur unter sehr speciellen Voraussetzungen gilt.

Der Genocchi'sche Gedankengang ist kurz folgender. Das Product beliebig vieler Polynome der Form $p_1^2+a_1q_1^2$, $p_2^2+a_2q_2^2\ldots$ gibt ein Polynom

$$x_0^2+\Sigma a_m x_m^2+\Sigma\Sigma a_{m_1}a_{m_2}x_{m_1,m_2}^2+\Sigma\Sigma\Sigma a_{m_1}a_{m_2}a_{m_3}x_{m_1m_2m_3}^2+\ldots=X,$$

worin x_0, x_m, $x_{m_1m_2}\ldots$ leicht angebbare rationale Functionen von p_1q_1, $p_2q_2\ldots$ sind.

Analog erhält man bei der Multiplication von beliebig vielen Polynomen der Form $r_1^2+a_1s_2^2$, $r_2^2+a_2s_2^2$, ... ein Product der Form

$$y_0^2+\Sigma a_m y_m^2+\Sigma\Sigma a_{m_1}a_{m_2}y_{m_1m_2}^2+\Sigma\Sigma\Sigma a_{m_1}a_{m_2}a_{m_3}y_{m_1m_2m_3}^2+\ldots=Y,$$

worin wieder die y sich rational durch r_1s_1, $r_2s_2\ldots$ ausdrücken.

Nun ist bekanntlich

$$t_m^2+a_mu_m^2=(p_m^2+a_mq_m^2)(r_m^2+a_ms_m^2)=(p_mr_m-a_mq_ms_m)^2+\\+a_m(p_ms_m+q_mr_m)^2,$$

also t_m und u_m gegeben durch die Gleichungen

$$t_m=p_mr_m-a_mq_ms_m, \qquad u_m=p_ms_m+q_mr_m \qquad A)$$

Bildet man jetzt aus $t_1^2+a_1u_1^2$, $t_2^2+a_2u_2^2$, ... das Product, so resultirt $z_0^2+\Sigma a_mz_m^2+\Sigma\Sigma a_{m_1}a_{m_2}z_{m_1,m_2}^2+\ldots=Z$ und es ist offenbar

$$Z=XY \qquad B)$$

Allein in *B)* können die z rational durch die x und y ausgedrückt werden und man erhält, wenn schliesslich alle a gleich $+1$ gesetzt werden, eine Gleichung der Form

$$z_1^2+z_2^2+\ldots+z_{2^n-1}^2=(x_0^2+x_1^2+\ldots+x_{2^n-1}^2)(y_0^2+y_1^2+\ldots y_{2^n-1}^2) \qquad C)$$

an Stelle der Gleichung *B)*, worin die z ganze und rationale Functionen, und zwar offenbar bilineare Functionen der x und y sind und wobei die x sowohl als y mit beliebigen Vorzeichen genommen werden können; z. B. für $n=2$ hat man die Identität

$$\left.\begin{aligned}(p_1^2+q_1^2)(p_2^2+q_2^2)\cdot(r_1^2+s_1^2)(r_2^2+s_2^2)=\\ =[(p_1p_2)^2+(q_1p_2)^2+(q_2p_1)^2+(q_1q_2)^2]\times\\ \times[(r_1r_2)^2+(s_1r_2)^2+s_2r_1)^2+(s_1s_2)^2]\end{aligned}\right\}\quad D)$$

Nun hat man links nach *A)*

$$\left.\begin{aligned}(p_1^2+q_1^2)(r_1^2+s_1^2)=(p_1r_1+q_1s_1)^2+(p_1s_1-q_1r_1)^2\\ (p_2^2+q_2^2)(r_2^2+s_2^2)=(p_2r_2+q_2s_2)^2+(p_2s_2-q_2s_2)^2\end{aligned}\right\}\quad E)$$

Werden nun beide Gleichungen *E)* ebenfalls nach der gewöhnlichen Regel multiplicirt, das Resultat in *D)* substituirt und weiter $xyzt\,x_1y_1z_1t_1$ durch die Gleichungen eingeführt

$$p_1p_2=x\quad q_1p_2=y\quad p_1q_2=z\quad q_1q_2=t$$
$$r_1r_2=x_1\quad s_1r_2=y_1\quad s_2r_1=z_1\quad s_1s_2=t_1$$

so lautet schliesslich die Gleichung *D)*

$$\begin{aligned}&(xx_1+yy_1+zz_1+tt_1)^2\\ &+(xy_1-yx_1+zt_1-tz_1)^2\\ &+(xz_1+yt_1+z-zx_1-ty_1)^2\\ &+(xt_1-yz_1-zy_1+tx_2)^2=(x^2+y^2+z^2+t^2)(x_2^2+y_1^2+z_1^2+t_1^2)\end{aligned}\quad F)$$

welche z. B. die richtige Gleichung gibt

$$(3^2+6^2+4^2+8^2)(35^2+42^2+40^2+48^2)=901^2+112^2+68^2+16^2$$

wenn für $x\ldots t_1$ die bezeichneten speciellen Werthe eingeführt werden. Genau in derselben Weise stellt sich das Product zweier Summen von je acht Quadraten dar als Summe von acht Quadraten, man erhält also die Brioschi'sche Gleichung wie früher in *F)* eine Euler'sche u. s. w. In dieser Weise verallgemeinerte Genocchi die Gleichungen von Euler und Brioschi. Es ist aber dabei Folgendes zu bemerken: Setzt man in *F)*

$$x=x_1=1\quad z=z_1=3$$
$$y=y_1=2\quad t=t_1=4$$

so resultirt aus *F)* die offenbar falsche Gleichung

$$30^2 = 30^2 + 2^2.$$

Worin liegt nun der Grund dieses falschen Resultates? Einfach darin, dass die allgemein richtige Euler'sche Gleichung nicht durch *F)* gegeben ist, sondern durch *G)*, wobei

$$\left.\begin{aligned}(x^2+y^2+z^2+t^2)(x_1^2+y_1^2+z_1^2+t_1^2) = {} & (xx_1+yy_1+zz_1+tt_1)^2 \\ & + (xy_1-yx_1+zt_1-tz_1)^2 \\ & + (xz_1-yt_1-zx_1+ty_1)^2 \\ & + (xt_1+yz_1-zy_1-tx_1)^2\end{aligned}\right\} \quad G)$$

die für ganz beliebige Werthe von $x\,y\,z\,t\;x_1\,y_1\,z_1\,t_1$ eine Identität darstellt.

Die Gleichung *F)*, die das Genocchi'sche Verfahren gibt und die zur Brioschi'schen analoge etc. gilt jedoch nur unter der specialisirenden Voraussetzung

$$x\,t = y\,z, \qquad x_1\,t_1 = y_1\,z_1 \qquad H)$$

wie man aus den obigen Werthen von $x \ldots t_1$ als Functionen von $p_1\,q_1\,p_2\,q_2\,r_1\,s_1\,r_2\,s_2$ sofort erkennt. Damit ergibt sich also völlig evident, dass die nach Genocchi gebildete Gleichung *F)* nicht einmal die in der That allgemeine Giltigkeit der Euler'schen Gleichung besitzt, geschweige denn die der Brioschi'schen und je grösser n wird, umsomehr sich specialisirt. Diesen Umstand scheint Genocchi vollständig übersehen zu haben, wenigstens ist in dem erwähnten Aufsatz von Genocchi mit keinem Worte diese sehr specialisirende Giltigkeit seiner Formeln erwähnt, so dass ich wenigstens zu dem Glauben verleitet bin, er hätte seine Formeln für allgemein giltig gehalten, d. h. für beliebige Werthe der x und y zu Recht bestehende, während dies, wie ich eben zeigte, nicht der Fall ist, sie im Gegentheil den Charakter ganz beschränkter Giltigkeit besitzen. Sollte ich hierin irren, so liegt der Grund darin, dass Genocchi dieses Umstandes nicht gedenkt, wenigstens nicht ausdrücklich, da er sofort in die Augen springt, sobald man ihn weiss, womit ich die Bemerkung verbinde, dass ich Genocchi's Verdienste bereitwilligst anerkenne. Das Resultat ist also folgendes: Bildet man nach Genocchi das Product

zweier Summen von je 2^n Quadraten, so erhält man hiefür wieder eine Summe von 2^n Quadraten, deren Giltigkeit jedoch immer sich beschränkt, je grösser n wird, da die Anzahl der stillschweigend gemachten Voraussetzungen, wie für $n=2$ in *H)*, immer mehr anwächst. Völlig allgemein giltig sind die Genocchi'schen Gleichungen eigentlich nur für $n=1$, wo sie auf die bekannten zwei Gleichungen

$$(x^2+y^2)(x_1^2+y_1^2) = (xx_1 \pm yy_1)^2+(xy_1 \mp yx_1)^2$$

führen, sie stehen schon für $n=2$ und $n=3$ an Allgemeinheit den Euler'schen und Brioschi'schen nach.

Vielleicht darf ich mir noch die Bemerkung gestatten, dass das Problem das Product zweier Summen von 2^n Quadraten allgemein in der analogen Form wieder darzustellen, keineswegs so einfach und leicht ist, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, was schon aus der später zu beweisenden Behauptung erhellt, dass an Stelle der vier bekannten Euler'schen Gleichungen im Allgemeinen 96 und an Stelle der einen Brioschi'schen später 10,321.920 derartige und auch nicht mehr treten.

II. Abschnitt.

Geometrische Interpretation der Euler-Brioschi'schen Gleichungen.

Indem ich jetzt zur geometrischen Interpretation übergehe, bemerke ich zunächst, dass ich auch in einem Raume von beliebiger Dimension die Totalität aller Punkte, deren rechtwinkelige Coordinaten $x_1\, x_2 \ldots x_n$ einer Gleichung

$$e_0 \equiv a_1x_1+a_2x_2+\ldots a_nx_n = 0$$

genügen, als Ebene wegen der Kürze bezeichnet, während hiefür auch „linearer Raum“ oder „lineare Mannigfaltigkeit von der Dimension n—1“ gebraucht wird.

Überträgt man dann die gewöhnlichen Begriffe der analytischen Geometrie auch auf diese Räume, so ist für das Spätere folgender Begriff von Wichtigkeit. Nimmt man noch eine zweite Ebene e_1, wofür ist

$$e_1 \equiv a_1'x_1+a_2'x_2+\ldots+a_n'x_n = 0$$

so heisst bekanntlich e_0 senkrecht zu e_1, wenn die Gleichung besteht

$$a_1a_1'+a_2a_2'+\ldots+a_n'a_n=0 \qquad 1)$$

Die Gleichung 1) nun führt eine Beschränkung für $a_1'\ldots a_n'$ ein, wenn $a_1\ldots a_n$ als gegeben angesehen werden. Ich verstehe aber unter zwei „identisch senkrechten Ebenen" solche, wo die Gleichung 1) von selbst befriedigt ist, also die Coëfficienten die Bedingungsgleichung 1) von selbst erfüllen und völlig allgemein bleiben, dabei jedoch noch immer senkrecht auf einander stehen im bekannten Sinne. Z. B. für $n=4$ hat man folgendes System von vier zu einander senkrechten Ebenen, d. h. irgend zwei beliebige davon stehen auf einander senkrecht und es bleiben dabei $a_1a_2a_3a_4$ noch ganz willkürlich

$$\left.\begin{aligned} e_1 &\equiv a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3+a_4x_4=0\\ e_2 &\equiv a_2x_1-a_1x_2+a_4x_3-a_3x_4=0\\ e_3 &\equiv a_3x_1-a_4x_2-a_1x_3+a_2x_4=0\\ e_4 &\equiv a_4x_1+a_3x_2-a_2x_3-a_1x_4=0 \end{aligned}\right\} \qquad 2)$$

Ebenso hat man für $n=8$ z. B. ein System von acht zu einander senkrechten Ebenen $E_1E_2\ldots E_8$, wobei ist

$$\left.\begin{aligned} E_1 &\equiv a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3+a_4x_4+a_5x_5+a_6x_6+a_7x_7+a_8x_8=0\\ E_2 &\equiv a_2x_1-a_1x_2+a_4x_3-a_3x_4+a_6x_5-a_5x_6+a_8x_7-a_7x_8=0\\ E_3 &\equiv a_3x_1-a_4x_2-a_1x_3+a_2x_4+a_7x_5-a_8x_6-a_5x_7+a_6x_8=0\\ E_4 &\equiv a_4x_1+a_3x_2-a_2x_3-a_1x_4-a_8x_5-a_7x_6+a_6x_7+a_5x_8=0\\ E_5 &\equiv a_5x_1-a_6x_2-a_7x_3+a_8x_4-a_1x_5+a_2x_6+a_3x_7-a_4x_8=0\\ E_6 &\equiv a_6x_1+a_5x_2+a_8x_3+a_7x_4-a_2x_5-a_1x_6-a_4x_7-a_3x_8=0\\ E_7 &\equiv a_7x_1-a_8x_2+a_5x_3-a_6x_4-a_3x_5+a_4x_6-a_1x_7+a_2x_8=0\\ E_8 &\equiv a_8x_1+a_7x_2-a_6x_3-a_5x_4+a_4x_5+a_3x_6-a_2x_7-a_1x_8=0 \end{aligned}\right\} \qquad 3)$$

Es sei nun für $n=4$ O der Coordinatenanfangspunkt und man denke sich die vier Gleichungen 2) durch Division mit $\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2}=A$ auf die Hesse'sche Normalform gebracht. Werden dann die vier Ebenen $e_1e_2e_3e_4$ an Stelle der früheren $x_1=0$, $x_2=0$, $x_3=0$, $x_4=0$ als Coordinatenebenen eingeführt und berücksichtigt, dass die Coordinaten des variablen Punktes $Px_1x_2x_3x_4$ in Bezug auf das neue Coordinatensystem jetzt sind

$\frac{e_1}{A}, \frac{e_2}{A}, \frac{e_3}{A}, \frac{e_4}{A}$, so gibt die Identität $OP^2 = OP^2$ die identische Gleichung

$$\frac{e_1^2+e_2^2+e_3^2+e_4^2}{A^2} = x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2$$

oder

$$(a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2)(x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2) = e_1^2+e_2^2+e_3^2+e_4^2 \qquad 4)$$

welche nichts Anderes ist als eine der Euler'schen Gleichungen.

Ebenso folgt sofort aus 3)

$$(a_1^2+a_2^2+\ldots+a_8^2)(x_1^2+x_2^2+\ldots+x_8^2) = E_1^2+E_2^2+\ldots E_8^2 \qquad 5)$$

die richtige Brioschi'sche Gleichung.

Um jetzt die Euler'sche Gleichung 4) und damit alle anderen, später in der Anzahl 96 zu erweisenden, analogen zu interpretiren, beachte man Folgendes: Die vier Gleichungen 2), von denen 4) eine unmittelbare Folge ist, bilden ein zu einander senkrechtes System von vier Ebenen im obigen Sinne und sind die zu den vier Halbmessern OP_1, OP_2, OP_3 und OP_4 conjugirten Durchmesserebenen des Kugelraumes

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2-(a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2) = 0 \qquad 6)$$

wobei die vier Punkte P_1, P_2, P_3 und P_4, respective die Coordinaten haben

$$(+a_1, +a_2, +a_3, +a_4) \equiv P_1 \qquad (+a_3, -a_4, -a_1, +a_2) \equiv P_3$$
$$(+a_2, -a_1, +a_4, -a_3) \equiv P_2 \qquad (+a_4, +a_3, -a_2, -a_1) \equiv P_4.$$

Denn die Gerade OP_1 z. B. hat dann die Gleichungen

$$\frac{x_1}{+a_1} = \frac{x_2}{+a_2} = \frac{x_3}{+a_3} = \frac{x_4}{+a_4}$$

und man erkennt sofort, dass die vier Geraden OP_1, OP_2, OP_3, OP_4 zu je zweien genommen auf einander senkrecht stehen und e_1, e_2, e_3, e_4 wieder respective zu OP_1, OP_2, OP_3 und OP_4 senkrecht stehen.

Nun ergibt sich unmittelbar, dass die vier Punkte P_1, P_2, P_3 und P_4 von einander gleich weit abstehen, es ist nämlich z. B.

$$P_1P_2 = \sqrt{2(a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2)}$$

und dass es hiezu noch einen fünften Punkt gibt, P_5 mit den Coordinaten

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{1+\sqrt{5}}{4}(a_1+a_2+a_3+a_4) \\ x_2 &= \frac{1+\sqrt{5}}{4}(a_2-a_1-a_4+a_3) \\ x_3 &= \frac{1+\sqrt{5}}{4}(a_3+a_4-a_1-a_2) \\ x_4 &= \frac{1+\sqrt{5}}{4}(a_4-a_3+a_2-a_1) \end{aligned}\right\} \quad 7)$$

wobei $\sqrt{5}$ auch negativ genommen werden kann. Diese fünf Punkte P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 bilden die fünf Eckpunkte eines vierdimensionalen Körpers, der dem Tetraeder im Raume von drei Dimensionen analog ist und welcher von fünf Tetraedern begrenzt ist, deren eines $P_1P_2P_3P_4$ z. B. ist. Die Ebene — im oben erwähnten Sinne — welche dieses Tetraeder $P_1P_2P_3P_4$ enthält, hat dann die Gleichung

$$e_1+e_2+e_3+e_4 = a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2 \qquad 8)$$

wie sich sofort ergibt, wenn für x_1, x_2, x_3 und x_4 resp. die früher angegebenen Coordinaten von P_1, P_2, P_3, resp. P_4 eingesetzt werden. Daher ist das geometrische Ergebniss folgendes: „Im Raume von vier Dimensionen existirt (vergl. hiezu meine zwei Aufsätze „Analyt. Bestimmung der regelmässigen convexen Körper im Raume von vier Dimensionen und in Räumen von beliebiger Dimension“ im LXXXIX. und XC. Band der Sitzungsberichte der kaiserl. Akad. der Wissenschaften 1884) ein regelmässiger, von fünf Tetraedern begrenzter Körper, dessen Eckpunkte fünf äquidistante Punkte sind. Nimmt man von diesen fünf Punkten P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, deren Coordinaten durch das Frühere bekannt sind, die vier ersten, so gibt es hiezu einen Punkt O — hier der Coordinatenanfangspunkt — aus dem sie durch ein System von vier zu einander senkrechten Strahlen projicirt werden, darum sind ferner die vier Ebenen — im obigen Sinne — e_1, e_2, e_3, e_4 auf einander senkrecht und gehen durch O und je drei der vier Punkte P_1, P_2, P_3, P_4 hindurch und der

Euler'sche Satz in 4) ist nur der analytische Ausdruck dieser geometrischen Verhältnisse.

Damit ist der Euler'sche Satz geometrisch völlig interpretirt, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die Coordinaten von P_1, P_2, P_3 und P_4 völlig rational ausfielen. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, dass neben dem Punkt O, aus dem P_1, P_2, P_3, P_4 durch vier zu einander senkrechte Strahlen projicirt werden, noch ein zweiter Punkt O' existirt, der zu einer analogen Euler'schen Gleichung führt. Damit nämlich aus O die vier erwähnten Punkte P_1, P_2, P_3, P_4, welche die gegenseitige Entfernung $\sqrt{2(a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2)} = \sqrt{2A^2}$ haben, durch vier zu einander senkrechte Strahlen projicirt werden, muss

$$OP_1 = OP_2 = OP_3 = OP_4 = A$$

sein, darum genügen die Coordinaten von O den vier Gleichungen

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2-2e_1 = 0 \qquad x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2-2e_3 = 0$$
$$x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2-2e_2 = 0 \qquad x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2-2e_4 = 0$$

aus welchen mit Berücksichtigung der bereits erhaltenen Euler'schen Gleichung als einer Identität

$$e_1^2+e_2^2+e_3^2+e_4^2 = (a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2)(x_1^2+x_2^2+x_2^2+x_4^2)$$

einmal das Werthsystem

$$x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0$$

d. h. der Punkt O folgt, anderseits das System

$$x_1 = {}^1/_2(a_1+a_2+a_3+a_4) \qquad x_3 = {}^1/_2(a_3+a_4-a_1-a_2)$$
$$x_2 = {}^1/_2(a_2-a_1-a_4+a_3) \qquad x_3 = {}^1/_2(a_4-a_3+a_2-a_1)$$

folgt, d. h. der Punkt K mit diesen Coordinaten.

Infolge dessen sind auch die vier Ebenen $KP_1P_2P_3$, $KP_1P_2P_4$, $KP_1P_3P_4$ und $KP_2P_3P_4$ zu einander senkrecht. Legt man also durch K ein zum früheren paralleles Coordinatensystem und heisst die neuen Coordinaten wieder x_1, x_2, x_3, x_4, so ergeben sich für diese vier Ebenen die nachfolgenden Gleichungen:

$$\pi_1 \equiv {}^1/_2(-a_1+a_2+a_3+a_4)x_1 + {}^1/_2(-a_2-a_1-a_4+a_3)x_2 +$$
$$+ {}^1/_2(-a_3+a_4-a_1-a_2)x_3 + {}^1/_2(-a_4-a_3+a_2-a_1)x_4 = 0$$

$$\pi_2 \equiv {}^1/_2(a_1 - a_2 + a_3 + a_4)x_1 + {}^1/_2(a_2 + a_1 - a_4 + a_3)x_2 + \\ + {}^1/_2(a_3 - a_4 - a_1 - a_2)x_3 + {}^1/_2(a_4 + a_3 + a_2 - a_1)x_4 = 0$$

$$\pi_3 \equiv {}^1/_2(a_1 + a_2 - a_3 + a_4)x_1 + {}^1/_2(a_2 - a_1 + a_4 + a_3)x_2 + \\ + {}^1/_2(a_3 + a_4 + a_1 - a_2)x_3 + {}^1/_2(a_4 - a_3 - a_2 - a_1)x_4 = 0$$

$$\pi_3 \equiv {}^1/_2(a_1 + a_2 + a_3 - a_4)x_1 + {}^1/_2(a_2 - a_1 - a_4 - a_3)x_2 + \\ + {}^1/_2(a_3 + a_4 - a_1 + a_2)x_3 + {}^1/_2(a_4 - a_3 + a_2 = a_1)x_4 = 0$$

und gewinnt so die neue Euler'sche Gleichung:

$$\pi_1^2 + \pi_2^2 + \pi_3^2 + \pi_4^2 = (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2)(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2) \qquad 8)$$

Übrigens ist diese Gleichung mittels 4) auch direct herleitbar, wenn in 4) $x_1 = \pm 1$, $x_2 = \pm 1$, $x_3 = \pm 1$, $x_4 = \pm 1$ gesetzt wird und dann nach 4) das Product

$$(1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2)(a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2)(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2)$$

gebildet wird.

Man übersieht jetzt sofort auch die geometrische Bedeutung der Brioschi'schen Gleichung 5) im Raume von acht Dimensionen. Die acht Gleichungen 3) nämlich geben durch die Coëfficienten von $x_1 \ldots x_8$ die Coordinaten von acht Punkten $P_1, P_2 \ldots P_8$, wo z. B. P_1 die Coordinaten hat

$$+a_1,\ +a_2,\ +a_3,\ +a_4,\ +a_5,\ +a_6,\ +a_7,\ +a_8$$

und P_8 die Coordinaten

$$+a_8,\ +a_7,\ -a_6,\ -a_5,\ +a_4,\ +a_3,\ -a_2,\ -a_1.$$

Diese acht Punkte liegen auf dem Kugelraum

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2 + x_7^2 + x_8^2 - A^2 = 0,$$

wobei ist

$$A^2 \equiv a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 + a_5^2 + a_6^2 + a_7^2 + a_8^2$$

und bilden mit einem neunten Punkt P_9 die sämmtlichen Eckpunkte eines regelmässigen convexen Körpers, der dem Tetraeder analog ist. Diese neun Punkte haben den gegenseitigen Abstand $A\sqrt{2}$ von einander und hat P_9 die Coordinaten

$$
\left.\begin{aligned}
x_1 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_1+a_2+a_3+a_4+a_5+a_6+a_7+a_8)\\
x_2 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_2-a_1-a_4+a_3-a_6+a_5-a_8+a_7)\\
x_3 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_3+a_4-a_1-a_2-a_7+a_8+a_5-a_6)\\
x_4 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_4-a_3+a_2-a_1+a_8+a_7-a_6-a_5)\\
x_5 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_5+a_6+a_7-a_8-a_1-a_2-a_3+a_4)\\
x_6 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_6-a_5-a_8-a_7+a_2-a_1+a_4+a_3)\\
x_7 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_7+a_8-a_5+a_6+a_3-a_4-a_1-a_2)\\
x_8 &= \frac{1\pm 3}{8}(a_8-a_7+a_6+a_5-a_4-a_3+a_2-a_1)
\end{aligned}\right\} \quad 9)
$$

wobei ± 3 nach Belieben gewählt werden kann, wie oben $\pm\sqrt{5}$ resultirte.

Aus dem Coordinatenanfangspunkt werden nun, völlig wie früher, $P_1, P_2 \ldots P_8$ durch acht zu einander senkrechte Strahlen projicirt, auf denen die acht Ebenen $E_1 \ldots E_8$ senkrecht stehen und nimmt man jetzt die beiden durch O hindurchgehenden Coordinatensysteme, so gibt die Identität, welche den Abstand eines variabelen Punktes von O in Bezug auf beide rechtwinkelige Coordinatensysteme ausdrückt, sofort die Brioschi'sche Gleichung 5), die damit völlig interpretirt ist.

Es ist selbstverständlich, dass neben O hier ebenfalls noch ein zweiter Punkt K tritt, aus dem ebenfalls $P_1 \ldots P_8$ durch ein System von acht zu einander senkrechten Strahlen projicirt wird und welche wieder zu einer mit 8) analogen Brioschi'schen Gleichung führen u. s. w., so folgen z. B. die Coordinaten von K aus 9), wenn der Factor $\frac{1\pm 3}{8}$ durch $1/4$ ersetzt wird.

Man übersieht auch sofort, dass z. B. im vierdimensionalen Raume bei dem regelmässigen Körper $P_1P_2P_3P_4P_5$ auch das Tetraeder $P_2P_3P_4P_5$ zum Ausgangspunkt genommen werden kann,

indem dasselbe wieder zu zwei zu O und K analogen Punkten führt, die die Eckpunkte durch vier zu einander senkrechte Strahlen projiciren und dann zu weiteren Euler'schen Gleichungen führen, dass die fünf Punkte O, die so erhalten werden, wieder die Eckpunkte eines regelmässigen Körpers bilden, wie früher P_1, P_2, P_3, P_4 und P_5 etc. Überhaupt ist klar, dass, sobald in einem Raume von 2^n Dimensionen ein zu 2) und 3) analoges, zu einander senkrechtes Ebenensystem — in obigem Sinne — mit rationellen Coëfficienten $a_1, a_2 \ldots a_{2^n}$ nachgewiesen ist, das Gesagte sich sofort wörtlich auf solche Räume überträgt und Alles ähnlich sich gestaltet.

Beachtet man weiter, dass in jedem Raume, also von beliebiger Dimension, ein regelmässiger Körper, dessen Eckpunkte ein System äquidistanter Punkte ist, existirt, so erkennt man sofort, dass den obigen analoge Überlegungen zu ähnlichen Euler'schen, resp. Brioschi'schen Gleichungen führen müssen, nur wird das System zu einander senkrechter Ebenen, wie in 2) und 3), nicht rational in Bezug auf die Coëfficienten $a_1, a_2 \ldots$, sondern irrational oder wenigstens gebrochen, und soll desshalb hierauf nicht weiter eingegangen werden, ohne dass die geometrischen Verhältnisse jedoch aufhören, sich analog wie oben zu gestalten.

III. Abschnitt.

Herleitung sämmtlicher Euler'schen, resp. Brioschi'schen Gleichungen.

Wie bereits erwähnt, hat Euler nur vier Gleichungen 4) im II. Abschnitte gefunden und Brioschi nur eine einzige Gleichung 5) angegeben. Ich will in diesem Abschnitte zeigen durch eine aus dem Obigen leicht folgende allgemeine Methode, welche also auch für den bisher noch nicht betrachteten Fall, wo zwei Summen von 16 Quadraten mit einander multiplicirt werden, die Existenz resp. Nichtexistenz analoger Gleichungen liefern muss, dass man bei beliebigen $a_1, a_2 \ldots$ immer 96 derartige Euler'sche Gleichungen erhält, resp. 10,321.920 Brioschi'sche und auch nicht mehr. Es wird sich dabei auch herausstellen, warum für eine von 2^n verschiedene Zahl keine in den $a_1, a_2 \ldots$ ganz und rationalen Gleichungen existiren. Um den Gedanken-

gang im Folgenden und die allgemeine Methode zu erhalten, beachte man, dass aus der Existenz eines zu 2), resp. 3) im II. Abschnitte analogen, in den $a_1, a_2 \ldots$ rationalen und ganzen Systems von Ebenen immer die Euler'schen und Brioschi'schen Gleichungen sofort folgen. Dass in diesem Gleichungssystem $a_1, a_2 \ldots$ ganz und rational auftreten und jede Ebene durch Division mit $\sqrt{a_1^2+a_2^2\ldots}$ in die Hesse'sche Normalform überführt wird, ist als charakteristisch anzusehen.

Soll dann auf der Ebene

$$E_1 \equiv a_1x_1+a_2x_2+\ldots+a_kx_k=0$$

eine andere E_2 identisch senkrecht stehen und diese zweite Ebene in den $a_1, a_2 \ldots$ ganze und rationale Coëfficienten haben und ausserdem durch Division mit $\sqrt{a_1^2+a_2^2+\ldots+a_k^2}$ in die Hesse'sche Normalform übergehen, so muss E_2 ebenfalls sämmtliche a zu Coëfficienten haben, multiplicirt mit $+1$ oder -1, nur in anderer Anordnung. Ist also E_2 aus E_1 z. B. dadurch erhalten worden, dass a_1 ersetzt wurde durch a_2, so muss in E_2 auch a_2 durch a_1 ersetzt worden sein, und zwar durch $-a_1$.

Sieht man also ab von dem Vorzeichen, so erfolgt der Übergang von E_1 zu E_2 durch eine Substitution, z. B.

$$(a_1a_2)(a_3a_4)\ldots(a_{k-1}a_k)$$

woraus sofort sich ergibt, dass k eine gerade Zahl sein muss. Dann lautet z. B. E_2

$$E_2 \equiv a_2x_1-a_1x_2+a_4x_3-a_3x_4+\ldots=0$$

und wegen der Identität

$$(a_1a_2-a_2a_1)+(a_6a_4-a_4a_3)+\ldots\equiv 0$$

steht E_2 auf E_1 identisch senkrecht.

Die erwähnte Substitution, in welcher k, wie gezeigt, gerade sein muss, soll mit (12) (34) (56)$\ldots$(k—1, k) bezeichnet werden, wobei also die Ziffern auf die Indices der a sich beziehen. Jede solche Substitution ist von der Periode 2, da nun lauter ähnliche Substitutionen zur Herleitung eines Systems von k zu einander senkrechten Ebenen, wie 2) und 3) im II. Abschnitte, verwendet werden dürfen, so ist die Gruppe aller dieser Substitutionen nach

einem bekannten Satze eine Potenz von 2, daher $k = 2^n$. So hat man z. B., um die Coëfficienten in 2) aus der ersten Gleichung herzuleiten, die vier Substitutionen

$$u = (1\,2)(3\,4)$$
$$v = (1\,3)(2\,4)$$
$$uv = (1\,4)(2\,3)$$

wozu noch die Identität tritt.

Bei 3) hat man neben der Identität die sieben Substitutionen

$$u = (1\,2)(3\,4)(5\,6)(7\,8) \qquad ut = (1\,6)(2\,5)(3\,8)(4\,7)$$
$$v = (1\,3)(2\,4)(5\,7)(6\,8) \qquad vt = (1\,7)(2\,8)(3\,5)(4\,6)$$
$$uv = (1\,4)(2\,3)(5\,8)(6\,7) \qquad uvt = (1\,8)(2\,7)(3\,6)(4\,5)$$
$$t = (1\,5)(2\,6)(3\,7)(4\,8)$$

Es ist sofort klar, welche Stellung der Coëfficienten man bei $k = 2^n$ erhält. Denkt man sich nämlich $a_1, a_2 \ldots a_{2^n-1}$ richtig hingeschrieben, wie dies der Fall $k' = 2^{n-1}$ verlangt und bezeichnet diese Anordnung der Coëfficienten mit I und wird dann dieselbe Anordnung für $a_{2^{n-1}+1}, a_{2^{n-1}+2} \ldots a_{2^n}$ mit II bezeichnet, so ist die Anordnung der Coëfficienten für $a_1, a_2 \ldots a_{2^n}$ gegeben durch das Schema α)

$$\left.\begin{matrix} \text{I} & \text{II} \\ \text{II} & \text{I} \end{matrix}\right\} \ldots \alpha)$$

Ich übergehe jetzt zur Berechnung sämmtlicher Euler'schen Gleichungen. Da nur die Quadrate von e_1, e_2, e_3 und e_4 auftreten, so kann ich immer das erste Glied in diesen vier Ebenen als mit dem Coëfficienten $+1$ behaftet annehmen und ausserdem die sämmtlichen numerischen Coëfficienten in e_1 in derselben Weise gewählt voraussetzen. Weil nun die Anordnung der a_1, a_2, a_3, a_4 bereits gegeben ist durch das Obige, so erübrigt nur mehr die Bestimmung der Vorzeichen oder der numerischen Coëfficienten, welche $+1$ oder -1 sein können. Setzt man daher

$$e_1 = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4$$

und sind $\alpha, \beta, \gamma, \delta \ldots +1$ oder -1, so hat man

$$e_2 = a_2x_1 + \alpha a_1x_2 + \beta a_4x_3 + \gamma a_3x_4$$
$$e_3 = a_3x_1 + \delta a_4x_2 + \varepsilon a_1x_3 + \zeta a_2x_4$$
$$e_4 = a_4x_1 + \eta a_3x_2 + \vartheta a_2x_3 + \mu a_1x_4$$

Um jetzt $\alpha, \beta \ldots$ zu bestimmen, hat man zu beachten, dass jedes e auf allen späteren identisch senkrecht stehen soll, woraus sofort folgt, indem e_2 senkrecht stehen soll auf e_1, zunächst

$$\alpha = -1, \quad \gamma = -\beta,$$

daher lautet e_2 richtig:

$$e_2 \equiv a_2x_1 - a_1x_2 + \beta a_4x_3 - \beta a_3x_4,$$

wo nach Belieben $\beta = +1$ oder -1 gesetzt werden kann. Nun soll e_3 senkrecht auf e_1 und e_2 stehen, dies gibt sofort

$$\varepsilon = -1, \quad \delta + \zeta = 0, \quad 1 - \beta\zeta = 0, \quad -\delta + \beta = 0,$$

also folgt für e_3:

$$\varepsilon = -1, \quad \delta = -\beta, \quad \zeta = +\beta$$

und e_3 lautet definitiv:

$$e_3 \equiv a_3x_1 - \beta a_4x_2 - a_1x_3 + \beta a_2x_3.$$

Damit schliesslich e_4 auf den schon völlig bestimmten e_1, e_2, e_3 identisch senkrecht steht, hat man $\eta = +\beta$, $\vartheta = -\beta$, $\mu = -1$ und daher lautet das System von vier zu einander paarweise senkrechten Ebenen

$$\left.\begin{aligned} e_1 &\equiv a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 = 0 \\ e_2 &\equiv a_3x_1 - a_1x_2 + \beta a_4x_3 - \beta a_3x_4 = 0 \\ e_3 &\equiv a_3x_1 - \beta a_4x_2 - a_1x_3 + \beta a_2x_4 = 0 \\ e_4 &\equiv a_4x_1 + \beta a_3x_2 - \beta a_2x_3 - a_1x_4 = 0 \end{aligned}\right\} \quad a)$$

und dieselben geben die Euler'sche Gleichung

$$e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2 = (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2)(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2) \qquad b)$$

aus welcher schon zwei Gleichungen resultiren, da ja β durch $+1$ oder -1 ersetzt werden kann. Nun ist aber zu beachten — und diese Bemerkung überträgt sich sofort auf alle Fälle — dass

die Gleichung *b)* als eine algebraische Identität in Bezug auf a_1, a_2, a_3, a_4 und in Bezug auf x_1, x_2, x_3, x_4, sowohl bei Ersetzung aller oder einzelner dieser acht Grössen durch $-a_1$, $-a_2$, $-a_3$, $-a_4$, $-x_1$, $-x_2$, $-x_3$, $-x_4$ ungeändert bleibt, da die rechte Seite sich nicht ändert, als auch bei einer beliebigen Permutation der a und der x. Der erste Umstand gestattet in *a)* die Ersetzung von a_1, a_2, a_3, a_4, x_1, x_2, x_3, x_4 durch $\alpha_1 a_1$, resp. $\alpha_2 a_2$, $\alpha_3 a_3$, $\alpha_4 a_4$, $\beta_1 x_1$, $\beta_2 x_2$, $\beta_3 x_3$, $\beta_4 x_4$, wo α_1, α_2, α_3, α_4, β_1, β_2, β_3, β_4 nach Belieben durch $+1$ oder -1 ersetzt werden können und immer besteht dabei die Gleichung *b)*. Um aber nur lauter verschiedene Gleichungen *b)* zu erhalten, hat man in den so umgestalteten Gleichungen *a)* wieder den Coëfficienten der ersten Glieder auf $+1$ zu reduciren und zu beachten, dass ein Product von beliebig vielen der Grössen $\alpha_1 \ldots \beta_4$ und β wieder nur den Werth $+1$ oder -1 haben kann. Reducirt man daher in den so umgestalteten Gleichungen *a)* die sämmtlichen numerischen Coëfficienten auf die möglichst geringste Anzahl von unabhängigen Einheiten, die ich wieder mit α, β, γ, δ bezeichne, so lautet *a)* jetzt

$$\left.\begin{aligned} e_1 &\equiv a_1x_1 + \alpha a_2x_2 + \beta a_3x_3 + \gamma a_4x_4 = 0 \\ e_2 &\equiv a_2x_1 - \alpha a_1x_2 + \beta\delta a_4x_3 - \gamma\delta a_3x_4 = 0 \\ e_3 &\equiv a_3x_1 - \alpha\delta a_4x_2 - \beta a_1x_3 + \gamma\delta a_2x_4 = 0 \\ e_4 &\equiv a_4x_1 + \alpha\delta a_3x_2 - \beta\delta a_2x_3 - \gamma a_1x_4 = 0 \end{aligned}\right\} \quad c)$$

und dabei besteht immer die Euler'sche Gleichung

$$e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2 = (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2)(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2) \quad d)$$

in welcher Weise man auch unabhängig von einander α, β, γ, δ durch $+1$ oder -1 ersetzen mag. Infolge dieses Umstandes gibt die Gleichung *d)* schon $2^4 = 16$ Euler'sche Gleichungen. Es erübrigt jedoch nach Obigem die Permutation der a oder x oder beider Reihen gleichzeitig. Da die Gleichungen *c)* in Bezug auf beide Reihen linear sind, so kann man sich auf die Permutation der a allein beschränken, und da die Permutationszahl $4!$ ist, resultiren hiedurch aus *d)* im Ganzen $4!2^4$ Euler'sche Gleichungen. Die Anzahl der wirklich von einander verschiedenen ist aber nur $\frac{4!\,2^4}{2^2} = 3!\,2^4$, da ja z. B. in den vier e das a_1 an

jeder der vier Stellen sich findet, daher ergibt sich, a_1, a_2, a_3, a_4, x_1, x_2, x_3, x_4 als ganz allgemein, d. h. von einander unabhängig vorausgesetzt, folgender Satz:

„Aus der Gleichung *d)*, wo die e_1, e_2, e_3, e_4 immer durch die Gleichungen *c)* gegeben sind, ergeben sich im Ganzen $3!\,2^4 = 96$ Euler'sche Gleichungen, die erhalten werden, wenn sowohl a_2, a_3, a_4 durch eine beliebige Permutation dieser drei Grössen ersetzt werden, als auch für die vier Grössen α, β, γ, δ nach Belieben $+1$ oder -1 eingeführt wird."

Dass aber auch nicht mehr Euler'sche Gleichungen existiren, zeigt ebenfalls das Gesagte, indem hiebei in der That alle Substitutionen berücksichtigt wurden, die die rechte Seite von *d)* in sich überführen.

Um das Bisherige durch ein Beispiel zu illustriren, setze ich $a_1 = 15$, $a_2 = 8$, $a_3 = 6$, $a_4 = 2$, $x_1 = 16$, $x_2 = 13$, $x_3 = 10$, $x_4 = 1$, multiplicire also $15^2+8^2+6^2+2^2$ und $16^2+13^2+10^2+1^2$ auf jede durch *d)* und *c)* gegebene Art.

Man erhält dann $173054 = a^2+b^2+c^2+d^2$ und es ist dabei

Nr.	*a*	*b*	*c*	*d*	Nr.	*a*	*b*	*c*	*d*	Nr.	*a*	*b*	*c*	*d*
1	406	72	53	15	17	370	188	27	9	33	400	87	61	42
2	406	81	36	19	18	370	135	125	48	34	400	111	27	2
3	402	88	45	41	19	358	204	57	5	35	396	91	71	54
4	402	93	49	20	20	358	165	129	32	36	396	127	10	3
5	286	228	175	93	21	330	187	129	112	37	258	240	181	127
6	286	264	141	41	22	330	252	25	5	38	298	240	147	71
7	282	212	205	81	23	318	217	125	96	39	246	236	211	111
8	282	280	111	53	24	318	268	9	5	40	310	236	117	87
9	297	280	78	19	25	381	162	32	25	41	303	244	147	10
10	349	212	78	15	26	265	204	187	162	42	279	244	181	54
11	309	264	74	49	27	385	150	48	5	43	319	240	117	2
12	337	228	74	45	28	261	217	188	150	44	263	240	211	42
13	337	198	141	20	29	268	261	135	122	45	310	263	84	27
14	309	198	175	88	30	385	122	96	27	46	319	246	84	61
15	349	194	111	36	31	265	252	165	110	47	298	279	80	3
16	297	205	194	72	32	381	112	110	57	48	303	258	91	80

Nr.	a	b	c	d	Nr.	a	b	c	d	Nr.	a	b	c	d
49	346	216	79	21	65	334	171	156	89	81	352	165	111	98
50	346	177	147	20	66	334	237	55	48	82	352	215	54	3
51	330	228	109	17	67	318	201	160	77	83	340	195	102	95
52	330	181	177	8	68	318	249	85	52	84	340	231	58	27
53	306	199	181	84	69	249	214	211	144	85	231	205	202	192
54	306	280	27	17	70	348	214	77	15	86	354	192	95	43
55	290	229	177	72	71	237	241	198	140	87	235	215	198	180
56	292	290	57	21	72	352	198	89	45	88	358	180	111	18
57	369	190	27	8	73	301	282	52	15	89	300	279	58	43
58	228	213	199	190	74	282	211	160	153	90	300	205	175	102
59	373	174	57	20	75	313	266	48	45	91	295	288	54	18
60	229	216	209	174	76	266	241	156	141	92	288	235	159	98
61	292	209	147	150	77	352	162	141	55	93	358	159	140	3
62	373	150	79	72	78	313	171	162	140	94	295	198	165	140
63	280	213	177	134	79	348	153	146	85	95	354	175	128	27
64	369	134	109	84	80	301	201	146	144	96	279	202	195	128

Die Berechnung dieser 96 Darstellungen wurde in der Weise nach Formel *c)* und *d)* geführt, dass a_1 festgehalten wurde, dagegen a_2, a_3, a_4 auf alle sechs Arten permutirt wurden. Es haben also je 16 auf einander folgende Darstellungen in der angegebenen Tafel dieselbe Anordnung von a_1, a_2, a_3, a_4 und resultiren je 16 solche Formeln, wenn für α, β, γ, δ die Werthe $+1$, resp. -1 eingesetzt werden.

Man erkennt leicht aus der Formel *c)*, dass der Summand zweimal auftreten muss, so bleibt z. B.

$$a_1x_1+\alpha a_2x_2+\beta a_3x_3+\gamma a_4x_4$$

unverändert, man mag δ durch $+1$ oder -1 ersetzen.

Hätte man das Product gebildet z. B. von

$$(a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2)\,(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\alpha_4^2)\,(x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2)$$

durch zweimalige Anwendung der Formel *c)* und *d)*, so würden sich bei völlig unabhängigen Werthen der drei Reihen a, α und x

offenbar $3!\,2^4 . 3!\,2^4 = 96^2$ Darstellungen, die von einander verschieden sind, ergeben und es würden in der an Stelle von *c)* und *d)* tretenden Formel die acht Grössen $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \alpha', \beta', \gamma', \delta'$ auftreten, welche durch $+1$ oder -1 zu ersetzen wären. Daraus folgt, dass jeder der Summanden in irgend einer der 96^2 Darstellungen viermal auftreten würde u. s. w.

Man erkennt auch leicht, welche Bedeutung die Formeln *c)* und *d)* für alle Darstellungen einer Zahl als Summe von vier Quadraten hat, denn man braucht blos die betreffende Zahl in ihre Primfactoren zu zerlegen, jeden derselben auf alle möglichen Arten als Summe von vier Quadraten darstellen und alle solchen Darstellungen nach den angegebenen Formeln multipliciren. Es ist dann sehr leicht einzusehen, dass man auf diese Art in der That alle Darstellungen der zusammengesetzten Zahl als Summe von vier Quadraten erhält u. s. w.

Dass für den Fall, als z. B. a_3 und a_4 gleich sind, die oben gefundene Zahl 96 sich auf 48 reducirt u. s. w., liegt sofort zutage und soll auf solche Modificationen nicht weiter eingegangen werden. Es dürfte auch kaum einem Zweifel unterliegen, dass aus einer noch auffindbaren Zahl für die Darstellungen einer Primzahl als Summe von vier Quadraten die obige Formel *c)* und *d)* die Auffindung der analogen Zahl für jede zusammengesetzte Zahl leicht ergeben.

Ich übergehe jetzt zur Berechnung sämmtlicher Brioschi'scher Gleichungen und bemerke zunächst, dass, da die Anordnung der $a_1 \ldots a_8$ schon bekannt ist, es sich also nur um die Bestimmung der Coëfficienten mehr handelt, welche nur $+1$ oder -1 sein können, man entweder völlig wie bei Herleitung der Gleichungen *c)* und *d)* vorgehen oder folgendes kürzere Verfahren einschlagen kann, da beide, wie die Rechnung zeigt, dasselbe Resultat geben. Um die allgemeine Euler'sche Gleichung *d)*, die *c)* voraussetzt, zu erhalten, kann ich direct e_1 in der Form der ersten Gleichung von *c)* annehmen, worauf die Bestimmung von e_2, e_3, e_4, welche untereinander und auf e_1 sämmtlich senkrecht stehen sollen, direct die drei anderen Gleichungen und damit *d)* gibt. Ich nehme daher hier sofort e_1 in der allgemeinsten Form an, indem ich setze

$$e_1 = a_1 x_1 + \alpha a_2 x_2 + \beta a_3 x_3 + \gamma a_4 x_4 + \delta a_5 x_5 + \varepsilon a_6 x_6 + \zeta a_7 x_7 + \eta a_8 x_8 .$$

Dann ergeben sich für e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, e_7, e_8, welche unter einander und auf e_1 identisch senkrecht stehen sollen, folgende Formen

$$\left.\begin{aligned}
e_1 &\equiv a_1x_1+\alpha a_2x_2+\beta a_3x_3+\gamma a_4x_4+\delta a_5x_5+\varepsilon a_6x_6+\zeta a_7x_7+\\
&\qquad +\eta a_8x_8=0\\
e_2 &\equiv a_2x_1-\alpha a_1x_2+\beta\vartheta a_4x_3-\gamma\vartheta a_3x_4+\varkappa\delta a_6x_5-\varepsilon\varkappa a_5x_6-\\
&\qquad -\zeta\lambda a_8x_7+\eta\lambda a_7x_8=0\\
e_3 &\equiv a_3x_1-\alpha\vartheta a_4x_2-\beta a_1x_3+\gamma\vartheta a_2x_4+\mu\delta a_7x_5+\varkappa\lambda\mu\varepsilon a_8x_6-\\
&\qquad -\mu\zeta a_5x_7-\varkappa\lambda\mu\eta a_6x_8=0\\
e_4 &\equiv a_4a_1+\alpha\vartheta a_3x_2-\beta\vartheta a_2x_3-\gamma a_1x_4+\vartheta\lambda\mu\delta a_8x_5-\\
&\qquad -\vartheta\varkappa\mu\varepsilon a_7x_6+\vartheta\varkappa\mu\zeta a_6x_7-\vartheta\lambda\mu\eta a_5x_8=0\\
e_5 &\equiv a_5x_1-\varkappa\alpha a_6x_2-\mu\beta a_7x_3-\vartheta\lambda\mu\gamma a_8x_4-\delta a_1x_5+\varkappa\varepsilon a_2x_6+\\
&\qquad +\mu\zeta a_3x_7+\vartheta\lambda\mu\eta a_4x_8=0\\
e_6 &\equiv a_6x_1+\varkappa\alpha a_5x_2-\varkappa\lambda\mu\beta a_8x_3+\vartheta\varkappa\mu\gamma a_7x_4-\varkappa\delta a_2x_5-\varepsilon a_1x_6-\\
&\qquad -\vartheta\varkappa\mu\zeta a_4x_7+\varkappa\lambda\mu\eta a_3x_8=0\\
e_7 &\equiv a_7x_1+\lambda\alpha a_8x_2+\mu\beta a_5x_3-\vartheta\varkappa\mu\gamma a_6x_4-\mu\delta a_3x_5+\\
&\qquad +\vartheta\varkappa\mu\varepsilon a_4x_6-\zeta a_1x_7-\lambda\eta a_2x_8=0\\
e_8 &\equiv a_8x_1-\lambda\alpha a_7x_2+\varkappa\lambda\mu\beta a_6x_3+\vartheta\lambda\mu\gamma a_5x_4-\vartheta\lambda\mu\delta a_4x_5-\\
&\qquad -\varkappa\lambda\mu\varepsilon a_3x_6+\lambda\zeta a_2x_7-\eta a_1x_8=0
\end{aligned}\right\}\ e)$$

Zwischen den $c_1 \ldots e_8$, $a_1 \ldots a_8$, $x_1 \ldots x_8$ besteht dann die Brioschi'sche Gleichung

$$e_1^2+e_2^2+\ldots+e_8^2=(a_1^2+a_2^2+\ldots+a_8^2)\,(x_1^2+x_2^2+\ldots x_8^2) \qquad f)$$

und zwar gibt die Gleichung *f)* im Ganzen $7!\,2^{11}=10{,}321.920$ Gleichungen, da man wie oben in *f)* zunächst unter Festhaltung von a_1 die sieben Buchstaben a_2, $a_3 \ldots a_8$ auf alle möglichen Arten permutiren kann, und dann für die 11 Grössen α, β, γ, δ, ε, ζ, η, ϑ, $\varkappa$, λ, μ nach Belieben $+1$ oder -1 einsetzen kann.

Ob die Brioschi'sche Gleichung auch für $a_1 \ldots a_{16}$, x_1, $x_3 \ldots x_6$ sich in analoger Weise und dann allgemein für zwei Summen von je 2^n Quadraten sich verallgemeinern lasse, möge später entschieden werden und hier der Hinweis genügen, dass die hier entwickelte Methode, welche wesentlich auf dem identischen Senkrechtstehen zweier linearer Mannigfaltigkeiten in Räumen höherer Dimensionen besteht, auch dann die Entscheidung

geben muss. Es möge mir darum gestattet sein, noch einige Bemerkungen dem Gesagten hinzuzufügen.

Berücksichtigt man die Gleichung

$$x^2+y^2 = {}^1/_2[(x\pm y)^2+(x\mp y)^2],$$

so ergibt dieselbe zweimal angewendet sofort die Gleichung

$$x^2+y^2+z^2+t^2 = \left(\frac{x+y+z+t}{2}\right)^2 + \left(\frac{x-y+z-t}{2}\right)^2 + \left(\frac{x-y-z+t}{2}\right)^2 + \left(\frac{x+y-z-t}{2}\right)^2$$

und alle analogen Gleichungen, falls y, z, t mit negativen Vorzeichen gewählt werden. Genau dasselbe Verfahren gibt für eine Summe von acht Quadraten analoge Gleichungen, nur tritt rechts der Nenner $2\sqrt{2}$ auf, ebenso bei 16 Quadraten die Nenner 4 u. s. w.

Combinirt man die erwähnte Gleichung mit der folgenden, schon früher erwähnten

$$(a^2+b^2)(\alpha^2+\beta^2) = (a\alpha\pm b\beta)^2+(a\beta\mp b\alpha)^2$$

so ergibt sich ein etwas modificirter Weg zur Herleitung der Euler'schen und Brioschi'schen Gleichungen. Denn man hat sofort

$$\begin{aligned}
&(x^2+y^2+z^2+t^2)(a^2+b^2+c^2+d^2) = (x^2+y^2)(a^2+b^2)\\
&\quad +(z^2+t^2)(c^2+d^2)+(x^2+y^2)(c^2+d^2)+(z^2+t^2)(a^2+b^2)\\
&= (ax+\alpha by)^2+(cz+\beta dt)^2\\
&+(bx-\alpha ay)^2+(dz-\beta ct)^2\\
&+(cx+\gamma dy)^2+(az+\delta bt)^2\\
&+(dx-\gamma cy)^2+ bz-\delta at)^2\\
&= {}^1/_2[(ax+\alpha by+\varepsilon cz+\beta\varepsilon dt)^2+(ax+\alpha by-\varepsilon cz-\beta\varepsilon dt)^2\\
&\quad +(bx-\alpha ay+\zeta dz-\beta\zeta ct)^2+(bx-\alpha ay-\zeta dz+\beta\zeta ct)^2\\
&\quad +(cx+\gamma dy+\vartheta az+\delta\vartheta bt)^2+(cx+\gamma dy-\vartheta az-\delta\vartheta bt)^2\\
&\quad +(dx-\gamma cy+\eta bz-\eta\delta at)^2+(dx-\gamma cy-\eta bz+\eta\delta at)^2].
\end{aligned}$$

In dieser letzten Gleichung hat man nur noch α, β, γ, δ, ε, ζ, ϑ, η so gleich $+1$ oder -1 zu bestimmen, dass die vier unter einander stehenden Summanden auf einander senkrecht stehen,

wodurch dasselbe von den zweiten vier Summanden wegen der Gleichung von selbst eintritt, worauf sich sofort die oben erhaltene allgemeine Euler'sche Gleichung *c)*, *d)*, resp. für acht Quadrate die Brioschi'sche ergibt. Ich will jedoch die Details übergehen. Ich will mit der Bemerkung schliessen, dass es noch einen dritten Weg gibt, um zu den Euler'schen und Brioschi'schen Gleichungen zu gelangen, nämlich die Benützung der orthogonalen Substitutionen, die ja nach Cayley bekannt sind. Umgekehrt kann aus der Euler'schen Gleichung wieder eine orthogonale Substitution hergeleitet werden, denn setzt man z. B.

$$\frac{a_1}{\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2}} = \alpha_1, \quad \frac{a_3}{\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2}} = \alpha_3,$$

$$\frac{a_2}{\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2}} = \alpha_2, \quad \frac{a_4}{\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2}} = \alpha_4,$$

so erkennt man sehr einfach durch Multiplication, dass die Determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha_1, & \alpha_2, & \alpha_3, & \alpha_4 \\ \alpha_2, & -\alpha_1, & \alpha_4, & -\alpha_3 \\ \alpha_3, & -\alpha_4, & -\alpha_1, & \alpha_2 \\ \alpha_4, & \alpha_3, & -\alpha_2, & -\alpha_1 \end{vmatrix} = D$$

den Werth -1 hat und dass die Substitution

$$\begin{aligned} y_1 &= \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_4 x_4 \\ y_2 &= \alpha_2 x_1 - \alpha_1 x_2 + \alpha_4 x_3 - \alpha_3 x_4 \\ y_3 &= \alpha_3 x_1 - \alpha_4 x_2 - \alpha_1 x_3 + \alpha_2 x_4 \\ y_4 &= \alpha_4 x_1 + \alpha_3 x_2 - \alpha_2 x_3 - \alpha_1 x_4 \end{aligned}$$

eine orthogonale ist u. s. w.

Über die Deformation elektrischer Oscillationen durch die Nähe geschlossener Leiter.

(Mit 2 Tafeln und 2 Holzschnitten.)

Von **Richard Hiecke.**

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

Nach den ersten bahnbrechenden Versuchen von Feddersen, Paalzow und Oettingen fanden sich zahlreiche Forscher, welche der oscillatorischen Entladung ihre Aufmerksamkeit zuwendeten. Die zwei bedeutendsten Arbeiten aus der Reihe der nachfolgenden sind die von Schiller[1] und Lorenz[2], von denen letzterer absolute Messungen anstellte, und vollste Übereinstimmung mit der von Thomson aufgestellten Theorie fand. Diese und alle anderen Forscher, welche sich mit diesem Gegenstande befassten, und von denen R. Colley in seiner Abhandlung: „Über einige neue Methoden zur Beobachtung elektrischer Schwingungen und einige Anwendungen derselben“[3] ein vollständiges Verzeichniss gibt, scheinen jedoch von vornherein ihre Versuchsanordnung derart eingerichtet zu haben, dass ihnen alle unvorhergesehenen und unbekannten, die Erscheinung störenden Einflüsse fern blieben. Erst in der oberwähnten Abhandlung von R. Colley findet sich eine Erörterung der Störungen, welche durch einen in der Nähe befindlichen geschlossenen

---

[1] Schiller, Pogg. Ann. 152, S. 535. 1872.

[2] L. Lorenz, Wied. Ann. 7, S. 161. 1879.

[3] R. Colley, Wied. Ann. 26 S. 432. 1885 und Wied. Ann. 28, S. 1. 1886.

Leiter hervorgerufen werden. Nach Colley bedingt die in diesen Leitern geleistete Stromarbeit lediglich eine Vergrösserung des logarithmischen Decrementes der Oscillationen. Mir selbst fiel diese Erscheinung zum ersten Male vielleicht zur selben Zeit wie Colley auf, als ich versuchte, Paraffincondensatoren von derselben Beschaffenheit, wie sie Colley zu seiner v-Bestimmung verwendete, betreffs ihrer Capacität bei kurzer Ladungsdauer zu untersuchen. Den Stromschluss während der verlangten kurzen Zeit besorgte damals ein Secundenpendel, welches an seinem unteren Ende eine Platinschneide trug, die beim Durchgange durch die Ruhelage durch eine mit gut gereinigtem Quecksilber angefüllte Rinne hindurchschlug. Als Galvanometer diente eine Wiedemann'sche Spiegelboussole mit dickem Kupferdämpfer. Die Ladung erfolgte durch die Galvanometerrollen, welche dicht an den Kupferkörper herangeschoben waren.

Die Dauer der Oscillationen zeigte eine befriedigende Übereinstimmung, das logarithmische Decrement erschien jedoch etwa um das Doppelte zu gross. Damals wusste ich mir die Erscheinung nicht zu erklären. Bald nachdem Colley's oberwähnte Abhandlung erschienen war, untersuchte Herr Dr. Ign. Klemenčič denselben Gegenstand und veröffentlichte seine Resultate in der Abhandlung: „Über die Dämpfung elektrischer Oscillationen.“[1] Seine Untersuchungsmethode vermittelst des Stimmgabelinterruptors gestattete ihm jedoch nicht, den Verlauf der Erscheinung mit wünschenswerther Genauigkeit zu verfolgen. Da die erhaltenen Resultate jedoch interessant genug waren, um eine weitere Verfolgung des Gegenstandes anzuregen, so construirte ich den, im Verlaufe dieser Abhandlung beschriebenen Fallapparat, und bei der Brauchbarkeit dieses Apparates, der allerdings noch viel genauer und zweckmässiger hätte hergestellt werden können, als es mir bei meinen geringen mechanischen und materiellen Hilfsmitteln möglich war, war es nicht schwierig zu den unten beschriebenen Resultaten zu gelangen.

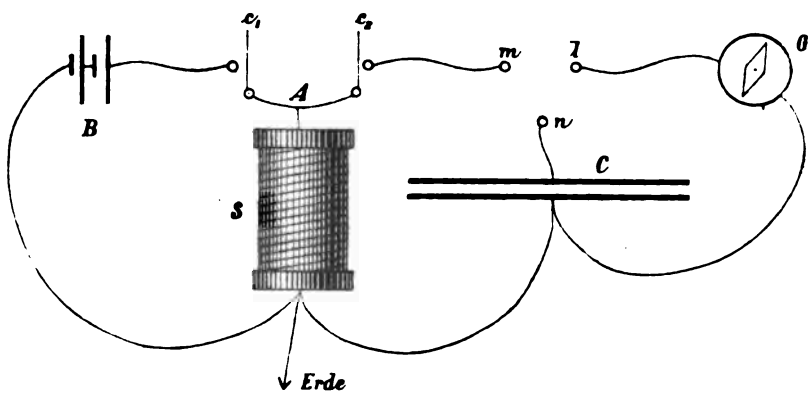
---

[1] Dr. Ign. Klemenčič. Exner's Repert. Bd. XXII, S. 587.

A. Versuchsanordnung.

Die angewendete Versuchsmethode war eigentlich schon von vorneherein durch die Ausführung des noch näher zu beschreibenden Fallapparates gegeben. Dieser Fallapparat diente dazu, die Entladung eines Condensators in einem gewissen Zeitmomente einzuleiten und nach einem genau bestimmbaren Zeitintervalle wieder zu unterbrechen. Da dieses Zeitintervall sich nun viel präciser beim Hintereinanderöffnen zweier Contacte einhalten lässt, als beim Geschlossenhalten eines einzigen während dieser Zeit, so musste sich die Versuchsmethode diesen Verhältnissen anbequemen, was jedoch keineswegs zu ihrem Nachtheile geschah. Bezeichnet in instehender Abbildung der Stromverzweigung *B* die den Condensator ladende Batterie c_1 und c_2 die beiden Contacte, welche hintereinander geöffnet werden konnten, *S* die Spirale, durch welche die Entladung vor sich ging, *C* den Condensator, *G* das Galvanometer, *m*, *l* und *n* drei im gleichseitigen Dreiecke stehende Quecksilbernäpfchen, so ist Folgendes das Schema eines Versuches.

Fig. 1.



Zuerst war *m* mit *n* verbunden, so dass der Condensator *C* zu dem bei *A* herrschenden Potentiale geladen wurde. Wurde nun c_1 geöffnet, so begann sich der Condensator zu entladen, und bei dem rasch folgenden Öffnen von c_2 wurde diese Entladung wieder unterbrochen. Die restirende Ladung des Condensators

konnte nun bequem am Galvanometer G durch Überlegen des Verbindungsbügels von $m\,n$ nach $n\,l$ beobachtet werden.

Der Entladungsvorgang ist durch folgende Gleichung charakterisirt. Bezeichnet jetzt C die Capacität des Condensators, Q die zur Zeit t in ihm vorhandene Elektricitätsmenge, S den Selbstinductionscoëfficienten der Spirale und R ihren Widerstand, so gilt, wenn kein geschlossener Leiter sich in der Nähe befindet, für den Verlauf der Entladung die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + \frac{R}{S.} \cdot \frac{dQ}{dt} + \frac{1}{CS} \cdot Q = 0.$$

Hiezu gehören die Anfangsbedingungen für $t = 0$:

$$Q = Q_0 \text{ und } \frac{dQ}{dt} = -\frac{Q_0}{CR}.$$

Durch die Integration gelangt man zu folgender Gleichung:

$$Q = Q_0 e^{-\lambda \frac{t}{T}} \left[\cos \frac{\pi t}{T} + \frac{1}{\pi}\left(\lambda - \frac{T}{CR}\right) \sin \frac{\pi t}{T}\right].$$

Worin die Oscillationsdauer

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{SC} - \frac{R^2}{4S^2}}}$$

und das logarithmische Decrement

$$\lambda = \frac{R}{2S} \cdot T.$$

Aus den eben erwähnten Anfangsbedingungen gehen zwei wesentliche Vortheile der Methode hervor, die offenbar auch erhalten blieben, wenn die Entladung durch andere Differentialgleichungen bestimmt wäre.

Es ist nämlich erstens

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q_0}{CR}$$

d. h. gleich dem Batteriestrome, welcher die Spirale durchfloss. Dieser setzt sich also im ersten Momente mit unverminderter

Stärke fort, und es kann bei c_1 kein Unterbrechungsfunke auftreten.

Wenn ich nun zweitens die beiden Anfangsbedingungen in die ursprüngliche Differentialgleichung einsetze, so erhalte ich:

$$\frac{d^2Q}{dt^2} = 0,$$

d. h. die Entladungscurve setzt mit ihrem Wendepunkte ein. Nun liegt aber der Wendepunkt gedämpfter Oscillationen, wenn nicht das λ besonders gross ist, noch immer ziemlich nahe der Ruhelage, um welche die Oscillationen stattfinden. Es wird also das erste Maximum die Anfangsladung Q_0 bedeutend überragen, und man kann eine bedeutend schwächere Kette verwenden als bei einer Condensatorentladung, welche mit einem Maximum beginnt.

Bei einer untersuchten Rolle war das erste Maximum etwa das 42fache der Anfangsladung. Bestimmt ist diese Verstärkung durch die Formel:

$$Q_\mu = Q_0 e^{-\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{m\lambda}} \cdot \frac{\lambda(1+m) - \frac{T}{CR}}{\sqrt{\pi^2 + m^2\lambda^2}}$$

worin

$$m = 1 - \frac{\pi^2+\lambda^2}{\lambda} \cdot \frac{CR}{T}.$$

Um den Einfluss geschlossener Leiter auf die Entladung zu untersuchen, wurden dieselben entweder in die Primärrolle S hinein- oder an dieselbe herangeschoben. War der angenäherte Leiter eine Drahtspirale, so liess sich der Verlauf der Entladung durch Rechnung finden, was mir jedoch nicht gelang, wenn der angenäherte Leiter ein körperlicher war. Die betreffenden Differentialgleichungen werden hier selbst in dem einfachsten Falle, dass sich ein Metallcylinder, dessen Länge sehr bedeutend ist, in einem Solenoide befindet, derart complicirt, dass ich die Hoffnung auf eine übersichtliche Lösung aufgeben musste.

Nenne ich den Selbstinductionscoëfficienten der Secundärrolle S_1, ihren Widerstand R_1 und den gegenseitigen Inductionscoëfficienten zwischen Primär- und Secundärrolle M, so wird der

Verlauf der Entladung durch folgende zwei simultane Differentialgleichungen dargestellt:

$$\frac{Q}{C} + R.\frac{dQ}{dt} + S.\frac{d^2Q}{dt^2} - M\frac{di}{dt} = 0$$

und

$$R_1 i - M\frac{d^2Q}{dt^2} + S_1\frac{di}{dt} = 0,$$

worin i den im Zeitmomente t die Secundärrolle durchfliessenden Strom bezeichnet. Durch Elimination von i sammt seinen Differentialquotienten erhält man:

$$[SS_1 - M^2]\frac{d^3Q}{dt^3} + \frac{d^2Q}{dt^2}[S_1R + SR_1] + \frac{dQ}{dt}\left[\frac{S_1}{C} + RR_1\right] + \frac{R_1Q}{C} = 0$$

und

$$Q = Ae^{\rho_1 t} + Be^{\rho_2 t} + Ce^{\rho_3 t},$$

worin ρ_1 ρ_2 ρ_3 die Wurzeln der Gleichung:

$$\rho^3[SS_1 - M^2] + \rho^2[S_1R + SR_1] + \rho\left[\frac{S_1}{C} + RR_1\right] + \frac{R_1}{C} = 0$$

sind.

Ist $\rho_2 = a + b\sqrt{-1}$ und $\rho_3 = a - b\sqrt{-1}$, so ist ferner:

$$Q = Ae^{-\alpha\frac{t}{T}} + e^{-\lambda\frac{t}{T}}\left[B'\cos\frac{\pi t}{T} + C'\sin\frac{\pi t}{T}\right],$$

worin $T = \frac{\pi}{b}$ und $\lambda = -aT$; ferner $\alpha = -\rho_1 T$ und

$$A = \frac{\pi^2 + \lambda^2 - \frac{2\lambda T}{CR}}{(\alpha - \lambda)^2 + \pi^2}; \quad B = \frac{\alpha^2 - 2\alpha\lambda + \frac{2\lambda T}{CR}}{(\alpha - \lambda)^2 + \pi^2}$$

endlich:

$$C = \frac{\alpha(\pi^2 - \lambda^2 + \alpha\lambda) - \frac{T}{CR}(\alpha^2 + \pi^2 - \lambda^2)}{\pi[(\alpha - \lambda)^2 + \pi^2]}.$$

Eine allgemeine Auflösung obiger Gleichung glaubte ich umsomehr übergehen zu können, als sie für die von mir beobachteten Fälle kein übersichtliches Resultat liefert.

B. Der Fallapparat.

Um die oberwähnten Contacte c_1 und c_2 in einem genau bekannten Zeitintervalle nach einander zu öffnen, wurde ein von mir construirter und hergestellter Apparat benützt, welcher mir für die Zwecke, die ich im Auge hatte, in jeder Beziehung die übrigen bisher zu ähnlichen Zwecken verwendeten Apparate ersetzte und sie an Billigkeit und Leichtigkeit der Herstellung gewiss noch übertrifft. Derselbe bestand seinem Principe nach aus einem cylindrischen Gewichte, welches an einer gespannten etwa 1 Mm. dicken Stahlsaite vertical herunterfiel, beim Fallen die beiden Contacte c_1 und c_2 öffnete, von denen der erstere durch eine Schraube um etwa 120 Mm. verschiebbar war, und endlich vermittelst Luftdämpfung aufgehalten wurde. Die Fallhöhe bis zum fixen Contacte c_2 betrug 1682 Mm. Die Details sind an den beigehefteten Tafeln leicht zu erkennen.

In Fig. 1 ist die Spannvorrichtung des führenden Stahldrahtes abgebildet. Dieselbe bestand einfach aus einer Schraube, welche so durch zwei Führungen glitt, dass sie sich nicht drehen konnte, und oben bei *A* eine Mutter trug, mit Hilfe deren man den bei *B* eingeklemmten Stahldraht beliebig spannen konnte. Bei *C* befand sich noch eine kleine Klemmschraube, vermittels welcher man den feinen Eisendraht, der auf der Spule *D* in hinlänglichem Vorrathe aufgewickelt war, und zum Befestigen des Gewichtes *E* diente, festklemmen konnte. Dieser Eisendraht legte sich in die Einkerbungen zweier blanker Kupferbleche *F* und *G*, und konnte durch eine, mit diesen verbundene Batterie von zwei grossen Bunsenelementen abgebrannt werden, was sich stets mit grosser Sicherheit bewerkstelligen liess. *H* war noch eine vorstehende Leiste als Marke, nach welcher der obere Gewichtsrand beim jedesmaligen Aufhängen eingestellt wurde, so dass er sie eben noch nicht berührte.

Das Fallgewicht *E* selbst bestand aus einem massiven Zinkcylinder, von etwa 0·8 Kgr. Gewicht, welcher mit einer weiten Durchbohrung versehen war, und an dessen Enden sich Führungen aus Messing befanden, welche den leitenden Stahldraht knapp hindurch liessen.

Fig. 2 zeigt die Anordnung der Contacte, *A* ist hier der fixe, *B* der bewegliche Contact. Das Gleitstück *C* ist in federnden Hülsen längs der Parallelführung *D* vermittelst der Schraube *E*, welche an ihrem Kopfe eine in 100 Theile getheilte Trommel trägt, verschiebbar. Zum Ablesen der Contactstellung dienten zwei Indices. Der eine bei *F* gestattete, die ganzen Schraubenumgänge abzulesen, der zweite bei *G* die Bruchtheile bis auf Hundertel. Die Contacte selbst bestanden aus leichten Hebelchen *a* (Fig. 3), welche je ein Stahlplättchen trugen, auf das ein Platinblech mit möglichst dünner Lothschichte aufgelöthet war, welches gegen den, ebenfalls mit polirter Platinkuppe versehenen Stahlstift *b* sich anlegte. Der zum sicheren Contacte nöthige Druck wurde durch eine Feder *c* bewirkt, welche derart angebracht war, dass sie auch, wenn der Contact geöffnet war, den Hebel *a* verhinderte, wieder in seine ursprüngliche Lage zurückzuschnellen. Bei *d* war jedes Hebelchen noch mit einer Nase von Kammmasse verbunden, um zu verhindern, dass das herabfallende Gewicht beide Hebelchen leitend verband, wenn sie einander sehr nahe standen. Hebel *a* und Stift *b* mit den Klemmen *e*, *e* in Verbindung.

Fig. 4 zeigt die Luftdämpfung, welche den Stoss des auffallenden Gewichtes abschwächte. Diese bestand aus einer unten geschlossenen, genügend weiten Röhre *A*, durch welche der führende Stahldraht centrirt hindurchlief. In dieser Röhre befand sich ein sehr leichter Kolben *B* aus Messingblech, dessen Gestalt aus der Zeichnung (Fig. 5) ersichtlich ist. Derselbe trug oben noch einen Kautschukcylinder *C*, um ihn vor Verbiegungen zu schützen. Das herabfallende Gewicht trieb ihn abwärts, und die in der Röhre comprimirte Luft schwächte den Stoss. Da es sich zeigte, dass bei zu gutem Schlusse des Kolbens das Gewicht, wie beim Auftreffen auf einen Gummiball, wieder in die Höhe sprang, der Stoss also nur unzureichend abgeschwächt war, so wurde der comprimirten Luft durch einen weniger anschliessenden Kolben und durch den Hahn *D* ein Weg zum Entweichen geboten, wodurch die Dämpfung derart geregelt werden konnte, dass das Gewicht, am Boden der Röhre angelangt, alle lebendige Kraft verloren hatte, und sich kein nennenswerther Stoss bemerkbar machte.

Mittelst des Stabes *b*, welcher durch eine Stopfbüchse ins Innere der Röhre *A* ragte, konnte nach vollendetem Falle der Kolben sammt dem darauf ruhenden Gewichte wieder in die Höhe geschoben werden. Dadurch wurde auch die Gefahr vermieden, dass das Gewicht nach der Herausbeförderung wieder zurückfiel, ohne dass der Kolben die richtige Stellung besass, wodurch der Dämpfungsapparat beschädigt worden wäre. Unter der Dämpfungsröhre befand sich noch eine Klemme für den leitenden Stahldraht, der hier, nachdem er die Röhre durchlaufen hatte, mit seinem unteren Ende eingeklemmt wurde.

Die Manipulation am Apparate war sehr einfach, und liess sich mit wenigen Handgriffen bewerkstelligen, so dass die Instandsetzung desselben zu einem neuen Fallversuche wenig zeitraubend war. Mit der rechten Hand fasste man den Stab *E*, schob Gewicht sammt Kolben hinauf, fasste ersteres mit der linken, brachte mit der rechten die Contacthebelchen zur Berührung mit den Stiften und stieg dann, das Gewicht am Stahldrahte hinaufhebend, eine kleine Stehleiter zur Seite des Apparates mit hinauf. Oben hing man das Gewicht mit einem an demselben angebrachten Häkchen in eine Spagatschlinge, bis man an den dünnen Eisendraht eine Schlinge gedreht hatte, hing die Spagatschlinge aus und die Drahtschlinge ein, und klemmte sie mit der dazu bestimmten Klemmschraube fest, womit der Apparat zu einem neuen Fallversuche hergerichtet war. Die Manipulation ging bei einiger Übung derart rasch von statten, dass man in einer Stunde, etwaige Störungen abgerechnet, gegen 36 Beobachtungen machen konnte, wenn man wie ich ein Galvanometer verwendete, welches so stark gedämpft war, dass es während des Herrichtens des Fallapparates sich immer vollkommen beruhigte.

In einigen Fällen wurde oberhalb der beiden schon vorhandenen Öffnungscontacte ein dritter Schliesscontact angebracht, welcher die Aufgabe hatte, einen Stromkreis zu schliessen, kurz bevor die beiden anderen Contacte geöffnet wurden, wobei es auf die Zeit, um welche das Schliessen des einen früher geschah, als das Öffnen der anderen, nicht bedeutend ankam, so dass man sich zufrieden geben konnte, wenn sie etwa bis auf 10% immer dieselbe war.

Dieser Schliesscontact bestand aus einem amalgamirten Kupferhebel *h* (Fig. 6), welcher durch die Spiralfeder *s*, welche zugleich den Contact vermittelte, in jeder Lage festgehalten wurde, und aus den beiden, ebenfalls amalgamirten Kupferfedern *f*, zwischen die der Hebel *h* beim Herabfallen des Gewichtes hineingeworfen wurde und so den Contact vermittelte. Durch diesen dritten Contact wurde das Zeitintervall zwischen dem Öffnen der beiden anderen Contacte etwas vergrössert, indem die Fallgeschwindigkeit des Gewichtes sich verringerte.

C. Die Condensatoren.

Die von mir angewendeten Condensatoren waren die schon von Herrn Dr. Klemenčič bei seinen „Untersuchungen über das Verhältniss zwischen dem elektrostatischen und elektromagnetischen Masssysteme“ [1] und bei seiner „Experimentaluntersuchung über die Dielektricitätsconstante einiger Gase und Dämpfe“ [2] benützten Luftcondensatoren in etwas modificirter Anordnung. Sie bestanden aus zwei getrennt angeordneten Partien, von denen die eine, Condensator *A*, bestehend aus vernikelten, blank polirten Messingplatten, unter einem luftdicht schliessenden, mit trockener Luft gefüllten Recipienten, der zweite Condensator *B*, bestehend aus partienweise benützbaren Eisenblechplatten, nach der Anordnung von Herrn Dr. Klemenčič unter einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke untergebracht war. Unter dieser Glasglocke befanden sich noch flache, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Gefässe, und ein Haarhygrometer, letzteres um die Trockenheit der Luft beurtheilen zu können. Diese Einrichtungen wurden getroffen, um eine möglichst gute Isolation der Condensatoren bewerkstelligen zu können, welche in den früheren Fällen, wie sich erst durch diese verbesserte Anordnung herausstellte, hauptsächlich durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinträchtigt wurde. In der That war die erreichte Isolation der Condensatoren eine vorzügliche, indem ihr Isolationswiderstand, bestimmt auf die gewöhnliche Weise, indem man den

---

[1] Sitzb. d. Wiener Akad. 89. S. 298. 1884 und 93. S. 470, 1886.

[2] Sitzb. d. Wiener Akad. 91. S. 712, 1885.

Ladungsverlust bestimmte, den sie einige Minuten nach der Ladung sich selbst überlassen zeigten, im Mittel 800000 Megohm betrug.[1] Die Capacität der Condensatoren wurde durch eine Bestimmung nach der ballistischen Methode im elektromagnetischen Masse ermittelt, indem ich zuerst den Momentanausschlag an einem Meyerstein'schen ballistischen Galvanometer beobachtete, welchen die Entladung des Condensators durch dasselbe hervorbrachte, und dann den Strom der ladenden Kette direct durch dasselbe Galvanometer sandte. Aus den Constanten des Galvanometers, aus den Widerstandsverhältnissen und den Galvanometerablesungen ergab sich bei drei Beobachtungen:

$$C_A + C_B = 0{\cdot}04312\ MF.$$
$$0{\cdot}04303\ ,,$$
$$0{\cdot}04302\ ,,$$

also war C im Mittel: $C_A + C_B = 0{\cdot}04306\,MF$, in welchem Werthe die Capacität der verwendeten Zuleitungsdrähte mit inbegriffen ist. Das Verhältniss beider bestimmte sich aus drei Beobachtungen zu:

$$\frac{C_A}{C_B} = 1{\cdot}694$$
$$1{\cdot}695$$
$$1{\cdot}699$$

also war im Mittel: $\frac{C_A}{C_B} = 1{\cdot}696$. Es entfallen also auf C_A etwa $0{\cdot}01596\ MF$ und auf C_B etwa $0{\cdot}02710\ MF$.

D. Zeitbestimmungen.

Die Bestimmungen der Zeit, welche zwischen dem Öffnen der Contacte c_1, c_2 verlief, wurden in zweierlei Weise vorgenommen. — Da ich bei den Condensatorentladungen nur zwei Öffnungscontacte hatte, so wäre es sehr schwierig gewesen, die

[1] Der grösste Theil der Leitung ist hier auf die aus Kammasse angefertigten Contactträger des Fallapparates zu schieben, mit welchen die Condensatoren ständig verbunden waren.

Pouillet'sche ballistische Methode zur Zeitbestimmung anzuwenden, indem dieselbe eine mühsame Compensation erfordert hätte, ohne eine besondere Genauigkeit zu gewähren. Es wurde daher die Zeit t dadurch bestimmt, dass während derselben ein Condensator von der Capacität C sich durch einen grossen Widerstand R entlud, wobei die Anordnung genau dieselbe war, wie bei der Entladung des Condensators durch eine Spirale, nur dass an Stelle der Spirale ein Widerstand mit möglichst geringer Selbstinduction eingeschaltet wurde. Da sich zeigte, dass ein mir zur Verfügung stehender Widerstand von 100000 Ohm keineswegs potentialfrei zu nennen war, so wurde als Widerstand R eine mit Zinkvitriol gefüllte Capillarröhre verwendet, welche sich in einem Wasserbade befand, um ihre Temperatur möglichst constant zu erhalten. Ihr Widerstand betrug gegen 191200 Ohm, bei 16·0° Cels. und seine Änderung mit der Temperatur betrug 8300 Ohm pro 1° Cels.

Die Batterie konnte bis zu 20 Clarkelementen vermehrt werden. Da sich der Zinkvitriolwiderstand wie schon oben erwähnt in einem Wasserbade befand, so repräsentirte er eine, gegen die Capacität des Condensators nicht mehr zu vernachlässigende Capacität, welche theils dadurch bestimmt wurde, dass man dieselbe mit der eines kleinen Plattencondensators verglich, und von dem so gefundenen Werthe, wegen des Potentialabfalles im Widerstande während der Entladung, die Hälfte nahm, theils auch dadurch, dass man zwei Condensatoren von verschiedener Capacität durch R während der Zeit t entlud, und die Resultate verglich. Nach den schon zu Anfang angewandten Bezeichnungen ist dann

$$Q = Q_0 e^{-\frac{t}{CR}} \text{ und } t = C.R\frac{\log Q_0 - \log Q}{\log e}.$$

Sind nun C_1 und C_2 die Capacitäten der beiden Condensatoren, und c diejenige des Widerstandes, so ist:

$$t = (C_1 + c)\, R.\, \frac{\log Q_1 o - \log Q_1}{\log e}$$

und:

$$t = (C_2 + c)\, R.\, \frac{\log Q_2 o - \log Q_2}{\log e},$$

woraus:

$$c = \frac{C_1(\log Q_1 o - \log Q_1) - C_2(\log Q_2 o - \log Q_2)}{(\log Q_1 o - \log Q_1) - (\log Q_2 o - \log Q_2)}.$$

Als Condensator C_1 diente $C_A = 0{\cdot}01596$ *MF*, C_2 war ein Theil von C_B; $C_2 = 0{\cdot}00763$ *MF*.

Nach der ersten Methode fand sich: $c = 0{\cdot}00060$ *MF*.
nach der zweiten: $c = 0{\cdot}00069$ „
und: $c = 0{\cdot}00073$ *MF*.
Also war im Mittel $c = 0{\cdot}00067$ „ .

Nun wurde mit der Capacität $C_A + C_B + c = 0{\cdot}04373$ *MF*., das Zeitintervall bestimmt, welches einer Verschiebung des beweglichen Contactes um 100 Schraubengänge entsprach, und gefunden:

$t_{100} = 0{\cdot}01280$ sec.
und $= 0{\cdot}01282$ „ ,
also im Mittel $t_{100} = 0{\cdot}01281$ „ .

Aus den Dimensionen des Apparates würde sich ohne Berücksichtigung von Reibung, Luftwiderstand etc. rechnen:

$$t_{100} = 0{\cdot}01267 \text{ sec.}$$

Nach derselben Methode, welche zur absoluten Bestimmung des Zeitintervalles angewendet worden war, wurde nun auch eine Calibrirung der Schraube von 20 zu 20 Trommelumdrehungen vorgenommen und für die einzelnen Partien folgende Zeitwerthe einer Trommelumdrehung gefunden.

Intervall in Trommelumdrehungen.	Werth einer Trommelumdrehung in Zeitsec.
0—20	0·0001274 sec.
20—40	0·0001279
40—60	0·0001275
60—80	0·0001295
80—100	0·0001283

Die Unsicherheit in der Zeitbestimmung betrug wegen der Unvollkommenheit der Schraube des Fallapparates etwa 0·000007 sec., war jedoch wegen der Grösse der ausgemessenen Intervalle nicht von grossem Einflusse.

Die ziemlich bedeutenden Unregelmässigkeiten erklären sich wohl dadurch, dass die verwendete Schraube keine eigentliche Mikrometerschraube war, da mir zur Herstellung einer solchen die nöthigen Hilfsmittel fehlten.

Als auch noch der Schliesscontact am Apparate angebracht worden war, musste eine neuerliche Zeitbestimmung vorgenommen werden, und zwar wurde hier die Pouillet'sche Methode in Anwendung gebracht, indem sie mit diesen drei Contacten ohne Schwierigkeit ausführbar war. Da diese Methode eigentlich ein Specialfall derjenigen ist, welche ich theilweise zur Bestimmung der Selbstinduction meiner Rollen anwandte, so führe ich hier nur die Resultate an, die Beschreibung meiner Versuchsanordnung wird an geeigneter Stelle nachfolgen.

Es ergab sich

$$t_{100} = 0{\cdot}01296 \text{ sec.}$$
$$0{\cdot}01290 \quad „$$
$$0{\cdot}01298 \quad „ ,$$

also im Mittel: $t_{100} = 0{\cdot}01295$ „ .

E. Die verwendeten Rollen und ihre Constanten.

Die verwendeten Primär- und Secundärrollen waren folgende:

1. Primärrollen.

Rolle *A* war eine feindrahtige Galvanometerrolle von einer Wiedemann'schen Spiegelboussole von etwa 8000 Windungen und 3140 Ohm Widerstand bei 16·4° Cels.

Rolle *B* war eine solenoidartig gewickelte Magnetisirungsspirale aus dickerem Drahte und mit etwa gegen 1000 Windungen, ihr Widerstand betrug 70·94 Ohm bei 17·5° Cels.

2. Secundärrollen.

Rolle *C* war die Schwesterrolle von *A* mit ebensoviel Windungen und einem Widerstande von 2933 Ohm bei 16·4° Cels.

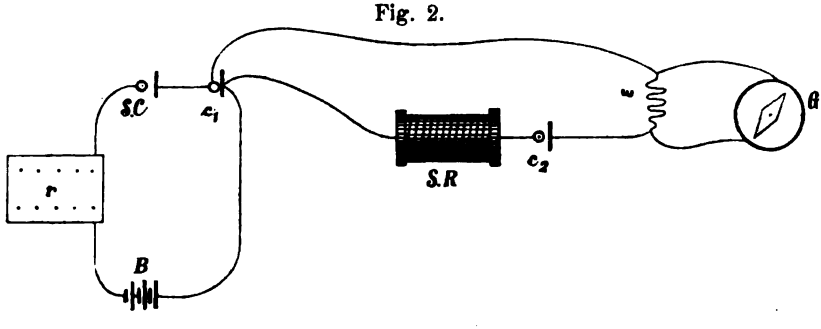
Rolle D war eine auf Kork gewickelte Rolle von etwa 0·5 Mm. dickem Drahte und 161 Windungen, ihr Widerstand betrug 2·321 Ohm bei 15·2° Cels.

Die Bestimmungen der Selbstinductionscoëfficienten und der Coëfficienten der gegenseitigen Induction geschahen theils von mir nach mehreren Methoden, theils wurden die von Dr. Klemenčič bei Gelegenheit früherer Untersuchungen gemachten Bestimmungen benützt, nur modificirt nach dem heute wahrscheinlichsten Werthe der Siemenseinheit ($1\,SE = 0{\cdot}941$ Ohm.)

Die von Dr. Klemenčič herrührenden Beobachtungen sind theils nach der ballistischen Methode mit der Wheatstone'schen Brücke, theils nach der in seiner citirten Abhandlung [1] angeführten Stimmgabelmethode ausgeführt.

Die von mir selbst gemachten Bestimmungen sind theils ebenfalls nach der ballistischen Methode, theils nach einer zweiten ausgeführt, welche durch die Einrichtung meines Fallapparates ermöglicht war, und den Vorzug hatte, dass bei ihr niemals eine zeitraubende und veränderliche Compensation nothwendig war. Dieser Methode diente der schon öfters erwähnte Schliesscontact und war folgende Verbindung gemacht, welche durch nebenstehende Figur angedeutet ist.

Fig. 2.



Der Batteriekreis enthielt die Batterie B, einen Stöpselrheostaten r und den Schliesscontact SC, sowie auch Contact c_1. Dieser letztere war zugleich Nebenschluss zur Galvanometerleitung, welche eine Spirale vom Widerstande R, deren Selbstinductionscoëfficienten S man bestimmen wollte, ferner Contact c_2

[1] Sitzb. d. Wiener Akad. 89, 1884.

und das Galvanometer G enthielt, welches kein sogenanntes ballistisches mit geringer Dämpfung, sondern ein verhältnissmässig stark gedämpftes, äusserst empfindliches Thomson'sches Galvanometer war, dasselbe, welches auch später zu den Entladungsversuchen mit Condensatoren verwendet wurde und dessen Benützung ich der Güte des Eigenthümers, des Herrn Dr. Franz Streinz zu danken habe.

Vor dem Galvanometer befand sich noch ein Nebenschluss ω. Vor dem Herabfallen des Gewichtes war also der Batteriekreis offen, und es ging kein Strom durch das Galvanometer. Fiel nun das Gewicht herunter, so wurde zuerst bei SC der Schliesscontact geschlossen, und da der Widerstand von c_1 gegenüber der bedeutenden Empfindlichkeit von G nicht klein genug war, so bekam das Galvanometer einen kleinen Stromstoss; sofort darauf wurde c_1 geöffnet, der ganze Strom ging durch die Spiralenleitung und wurde nach Ablauf einer bestimmten kurzen Zeit t durch das Öffnen von c_2 wieder abgeschnitten. Der durch beide Stromstösse hervorgerufene Galvanometerausschlag sei mit φ bezeichnet. Hierauf wurde an Stelle der Spirale ein Widerstand R' eingeschaltet, und der Versuch unter denselben Verhältnissen wie früher wiederholt. Der jetzt stattfindende Galvanometerausschlag sei φ'. Um die Correction wegen des zuerst das Galvanometer durchfliessenden kleinen Stromstosses, welcher davon berührte, dass SC nicht zugleich mit dem Öffnen von c_1 geschlossen wurde, berechnen zu können, wurde c_1 ohne Änderung der Drahtverbindungen so weit herabgeschraubt, dass c_2 früher geöffnet wurde, die Galvanometerausschläge einmal bei Einschaltung der Spirale und dann des Widerstandes R' seien ψ und ψ', welche immer sehr klein blieben.

Es lässt sich nun zeigen, dass, wenn ω einige Procente des Galvanometerwiderstandes nicht übersteigt und auch gegenüber den anderen Widerständen noch ziemlich klein ist, sowohl Selbstinductionscoëfficient, als auch Widerstand des Galvanometers nicht in Betracht kommen. Um die nun auszuführende Rechnung nicht zu complicirt zu machen, will ich die ohnehin kleinen Ausschläge ψ und ψ' hier übergehen und erst zuletzt als Correctionsglieder in Rechnung bringen.

Benenne ich nun wie oben schon angedeutet mit R den Spiralenwiderstand, mit S den entsprechenden Selbstinductionscoëfficienten, mit G den Galvanometerwiderstand, den Selbstinductionscoëfficienten des Galvanometers mit L und mit r den betreffenden Rheostatenwiderstand, sammt Contact- und Batteriewiderständen, den Strom in der Spirale mit i, den in der Galvanometerrolle mit j und endlich die in der Batterie herrschende elektromotorische Kraft mit E, so lässt sich Folgendes sagen: In der ganzen Stromverzweigung herrschen drei elektromotorische Kräfte, erstens die der Batterie, die elektromotorische Kraft E, zweitens die, welche von der Selbstinduction der Spirale herrührt, von der Grösse $= -\frac{S di}{dt}$, drittens die aus der Selbstinduction im Galvanometer entspringende von der Grösse $-L\frac{dj}{dt}$. Es ist also:

$$i = \frac{E - S\cdot\frac{di}{dt}}{(R+r)+\frac{g\omega}{g+\omega}} - L\cdot\frac{dj}{dt}\,\frac{\frac{\omega}{R+r+\omega}}{g+\frac{\omega(R+r)}{\omega+R+r}}$$

und:

$$j = \frac{-L\frac{dj}{dt}}{g+\frac{\omega(R+r)}{\omega+R+r}} + \frac{\omega}{g+\omega(R+r+\frac{\omega\cdot g}{\omega+g})}\left(E - S\frac{di}{dt}\right)$$

Wenn ich zur Abkürzung:

$$\frac{1}{R+r+\frac{g\omega}{g+\omega}} = \frac{1}{r_1}$$

und

$$\frac{1}{g+\frac{\omega\cdot(R+r)}{\omega+R+r}} = \frac{1}{r_2};$$

ferner

$$\frac{\omega}{R+r+\omega} = \vartheta_1 \text{ und } \frac{\omega}{g+\omega} = \vartheta_2,$$

so ist:

$$i = \frac{E}{r_1} - \frac{S}{r_1}\frac{di}{dt} - \vartheta_1\frac{L}{r_2}\frac{dj}{dt}$$

und

$$j = -\frac{L}{r_2}\frac{dj}{dt} + \vartheta_2\left(\frac{E}{r_1} - \frac{S}{r_1}\frac{di}{dt}\right).$$

Durch Integration dieser Gleichungen erhalte ich mit alleiniger Vernachlässigung von $\vartheta_1 \vartheta_2$ gegenüber der Einheit, wenn ich die Zeit t vom Stromschlusse an rechne für j, d. i. der Strom, welcher das Galvanometer durchfliesst, folgende Gleichung:

$$j = \vartheta_2 \cdot \frac{E}{r_1}\left(1 - \frac{Sr_2}{Sr_2 - Lr_1} e^{-\frac{r_1}{S}t} + \frac{Lr_1}{Sr_2 - Lr_1} e^{-\frac{r_2}{L}t}\right)$$

und in

$$\int_0^t j\,dt = \vartheta_2 \frac{E}{r_1}\left[t - \frac{Sr_2}{Sr_2 - Lr_1} \cdot \frac{S}{r_1}\left(1 - e^{-\frac{r_1}{S}t}\right) + \frac{Lr_1}{Sr_2 - Lr_1}\frac{L}{r_2}\left(1 - e^{-\frac{r_2}{L}t}\right)\right]$$

diejenige Grösse, welcher die Galvanometerausschläge direct proportional sind.

Wird nun die Batterieleitung vermittelst des Contactes C_2 geöffnet, so wird sich im Galvanometer ein Öffnungsstrom bilden können, nach dem Gesetze

$$j' = j e^{-\frac{g+\omega}{L}t}$$

und

$$\int_0^\infty j'\,dt = -j \cdot \frac{L}{g+\omega} =$$

$$\vartheta_2 \frac{E}{r_1}\frac{L}{g+\omega}\left[1 - \frac{Lr_2}{Sr_2 - Lr_1} e^{-\frac{r_1}{S}t} + \frac{Lr_1}{Sr_2 - Lr_1} e^{-\frac{r_2}{L}t}\right]$$

worin

$$r_2 = g + \frac{\omega(R+r)}{\omega + R + r} = g + \omega - \frac{\omega^2}{\omega + R + r} =$$

$$= g + \omega\left(1 - \frac{\omega^2}{(g+\omega)(\omega+R+r)}\right); \quad \frac{\omega^2}{(g+\omega)(\omega+R+r)} = \vartheta_1 \vartheta_2,$$

wenn ich nun wie früher $\vartheta_1 \vartheta_2$ gegenüber der Einheit vernachlässige, so kann ich schreiben:

$$\int_0^\infty j'\,dt = \vartheta_2 \cdot \frac{E}{r_1} \cdot \frac{L}{r_2}\left[1 - \frac{Sr_2}{Sr_2 - Lr_1} e^{-\frac{r_1}{S}t} + \frac{Lr_1}{Sr_2 - Lr_1} e^{-\frac{r_2}{L}t}\right]$$

und ferner:

$$\int_0^t j\,dt + \int_0^\infty j'\,dt = \vartheta_2 \cdot \frac{E}{r_1}\left[t - \frac{S}{r_1}(1-e^{-\frac{r_1}{S}t})\right] = c.\varphi,$$

worin c eine Proportionalitätsconstante bedeutet.

Man erhält also für den Galvanometerausschlag φ eine Beziehung, in welcher weder der Widerstand noch der Selbstinductionscoëfficient des verwendeten Galvanometers vorkommt, vorausgesetzt, dass man $\frac{\omega^2}{(g+\omega)(R+r+\omega)} = \vartheta_1\,\vartheta_2$ gegenüber der Einheit vernachlässigen kann.

Allerdings kommt g auch noch in r_1 vor, jedoch mit Vernachlässigung der obigen Grösse ist $r_1 = (R+r+\omega)$.

Wenn ich in der so erhaltenen Formel $S = 0$ und statt r_1 den Werth r_1' einsetze, so erhalte ich die Relation für den Ausschlag φ'

$$c\varphi' = \vartheta_2 \cdot \frac{E}{r_1'}t, \quad \text{wo } r_1' = (R'+r+\omega).$$

Der Strom verläuft also in der Spirale derart, als ob das Galvanometer nicht im Stromkreise sich befände und blos, wie ein Elektrometer als Indicator functionirte. Ich kann also in der nun folgenden Überlegung betreffs ψ und ψ' von der Galvanometerleitung ganz abstrahiren. Wenn ich SC schliesse, so geht während des Zeitintervalles t' bis zum Öffnen von c_1 ein Strom durch die Spirale S von der Stärke:

$$i' = \frac{\alpha E}{r}[1-e^{-\frac{R+\omega}{S}t}], \text{ worin } \alpha = \frac{\text{Wid. v. } c_1}{R+\omega}.$$

War bis zum Öffnen von c_1 i' schon so ziemlich constant geworden, so ergibt sich

$$i' = \frac{\alpha E}{r} \text{ und } \int_0^{t'} i'\,dt = \alpha\frac{E}{r}[t' - \frac{S}{R+\omega}].$$

Nach den früheren Bezeichnungen war nun nach dem Öffnen von C_1:

$$i = \frac{\alpha E}{r} + (E - \frac{\alpha E}{r})(1-e^{-\frac{s_1}{S}t})$$

und

$$\int_0^t i\,dt = \frac{\alpha E}{r}\cdot t + \left(\frac{E}{r_1} - \frac{\alpha E}{r}\right)\left(t - \frac{S}{r_1}\left[1 - e^{-\frac{r_1}{S}t}\right]\right)$$

und

$$\int_0^{t'} i'\,dt + \int_0^t i\,dt = \frac{\alpha E}{r}\left(t + t' - \frac{S}{R+\omega}\right) + \frac{E}{r_1}\left(1 - \frac{\alpha r_1}{r}\right)\left(t - \frac{S}{r_1}\left(1 - e^{-\frac{r_1}{S}t}\right)\right)$$

es sei nun

$$E\left(1 - \frac{\alpha r_1}{r}\right) = E',$$

so ist:

$$\frac{c\varphi}{\mathfrak{S}_2} = \frac{\alpha E}{r}\left(t + t' - \frac{S}{R+\omega}\right) + \frac{E'}{r_1}\left(t - \frac{S}{r_1}\left(1 - e^{-\frac{r_1}{S}t}\right)\right).$$

Da aber, wie leicht einzusehen:

$$\frac{c\,.\,\psi}{\mathfrak{S}_2} = \frac{\alpha\,.\,E}{r}\cdot\left(t + t' - \frac{S}{R+w}\right),$$

so ist weiters:

$$\frac{c}{\mathfrak{S}_2}(\varphi - \psi) = \frac{E'}{r_1}\left(t - \frac{S}{r_1}\left(1 - e^{-\frac{r_1}{S}t}\right)\right)$$

und ebenso:

$$\frac{c}{\mathfrak{S}_2}(\varphi' - \psi') = \frac{E}{r_1'}\left(1 - \frac{\alpha r_1'}{r}\right)t;$$

da jedoch r' immer nur um Weniges von r_1' sich unterschied, so konnte man auch schreiben:

$$\frac{c}{\mathfrak{S}_2}\,.\,\varphi' - \psi') = \frac{E'}{r_1'}\,t.$$

Es galt also die Proportion:

$$(\varphi - \psi) : (\varphi' - \psi') = \frac{1}{r_1}\left(t - \frac{S}{r_1}\left(1 - e^{-\frac{r_1}{S}t}\right)\right) : \frac{t}{r_1'}$$

oder, wenn $S(1 - e^{-\frac{r_1}{S}} = S'$

$$S' = t\,.\,r_1\,\frac{(\varphi' - \psi_1)\,r_1' - (\varphi - \psi)\,r_1}{(\varphi' - \psi')\,r_1'}.$$

Da ich nun t stets so gross nahm, dass S' schon nahe gleich dem S war, so konnte ich S einfach rechnen:

$$S = S'(1+e^{-\frac{r_1}{S'}t}).$$

Nach diesem Verfahren wurden die Selbstinductionscoëfficienten von Rolle A und Rolle B bestimmt. Für Rolle A war bereits von Dr. Klemenčič nach der Stimmgabelmethode der Selbstinductionscoëfficient zu 45310 Km. bestimmt worden, zwei Beobachtungen nach meiner Methode ergaben: 45630 Km. und 45190 Km. Das Mittel aus diesen drei Werthen $S_A = 45375$ Km. wurde als richtig angenommen. Für die Rolle B ergab sich aus drei Beobachtungen:

$$S_B = 4118 \text{ Km.}$$
$$4150 \text{ „}$$
$$4102 \text{ „}$$

Das Mittel aus diesen drei Beobachtungen ergab: $S_B = 4123$ Km.

Als Beispiel der Einfachheit und bequemeren Ausführbarkeit meiner Methode will ich die erste Bestimmung von S_B hier anführen. Das Galvanometer war das bereits oben erwähnte Thomson'sche, sein Widerstand betrug 13200 Ohm., bei 18° C. kam also gegenüber einem Nebenschluss $\omega = 20$ SE gar nicht in Frage. Die Batterie bestand aus zwei kleinen, mit Chromsäure gefüllten Bunsenelementen. Die Widerstände betrugen: $r_1 = 260{\cdot}9$ Ohm und $r_1' = 252{\cdot}4$ Ohm. — Die Zeit t betrug 0·01272 sec., ferner war $\varphi = 190{\cdot}0$ Scalentheile, $\varphi' = 224{\cdot}3$, $\psi = 0{\cdot}5$, $\psi' = 0{\cdot}7$ daraus ergibt sich: $S_B' = 4115$ Km. und $S_B = 4118$ Km.

Der Selbstinductionscoëfficient der Rolle C war von Dr. Klemenčič nach der Stimmgabelmethode zu 47500 Km. bestimmt worden, ebenso der gegenseitige Inductionscoëfficient von Rolle A und Rolle C, $M_{AC} = 12920$ Km.[1]

Rolle D besass nach Bestimmungen von Dr. Klemenčič nach der Edlund'schen Methode einen Selbstinductionscoëffi-

[1] In der betreffenden Abhandlung (Sitz. d. Wiener Akad. 89. 1884) ist M_{AC} durch ein Versehen zu 26000 Km. statt 13000 Km. oder, nach dem heutigen Werthe der Siemenseinheit umgerechnet, 12920 Km. angegeben.

cienten von 6·47 Km. Meine Bestimmungen nach der Brückenmethode ergaben 6·78 Km. Es war also im Mittel $S_D = 6{\cdot}62$ Km. Diese Bestimmung war insoferne schwierig, als man, um einigermassen messbare Ausschläge zu bekommen, einen ziemlich starken Strom durch die Brückenverzweigung schicken musste, welcher durch Erwärmung fortwährend die Compensation ruinirte, und so die Galvanometernadel zum ziemlich raschen Wandern brachte. Erst nachdem die ganze Combination der Widerstände in ein Kistchen mit Sägespänen eingeschlossen worden war, und man einen halben Tag lang immer denselben Strom, bei dem man später die Messung vornahm, hindurch gesendet hatte, gelang es, die Compensation etwas dauerhafter herzustellen.

M_{AD} ergab von Dr. Klemenčič nach der ballistischen Methode bestimmt: $M_{AD} = 362$ Km., von mir nach derselben Methode bestimmt: $M_{AD} = 360$ Km. und 359 Km., also im Mittel $M_{AD} = 360{\cdot}3$ Km.

Hier sei auch die Methode der Zeitbestimmung nach dem Pouillet'schen Verfahren kurz besprochen. Ich habe bei der Bestimmung des Selbstinductionscoëfficienten, wenn ich statt der Spirale den Widerstand R' ohne Selbstpotential eingeschaltet hatte, folgende Formel zur Berechnung des Ausschlages:

$$\frac{c}{\mathfrak{S}_2}(\varphi' - \psi') = \frac{E'}{r_1'}t = \frac{E}{r_1'}\left(1 - \frac{\alpha r_1'}{r}\right).t.$$

Nun ist bei einem ballistischen Galvanometer:

$$c = \overline{G}\,\frac{T_0}{\pi}\,e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\lambda}},$$

worin $\overline{G}$ den Reductionsfactor des Galvanometers, T_0 seine Schwingungsdauer bei ungedämpfter Nadel und λ sein logarithmisches Decrement bedeutet.

Es ist also:

$$t = \frac{r_1'}{E}\left(1 + \frac{\alpha r_1'}{r}\right).\frac{(\varphi' - \psi')}{\mathfrak{S}_2}\cdot\overline{G}\,\frac{T_0}{\pi}\,e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\lambda}}.$$

Hierauf wurde vermittelst eines Nebenschlusses ω' statt ω ein constanter Strom durchs Galvanometer gesendet und erzeugte die einseitige Ausweichung a.

Es war dann

$$\frac{\overline{G}a}{\vartheta_2'} = \frac{E}{r_2'},$$

worin

$$\vartheta_2' = \frac{\omega'}{g+\omega'} \quad \text{und} \quad r_2' = R' + r' + \frac{g\omega'}{g+\omega'}.$$

Daraus ist

$$t = \frac{T_0}{\pi} \cdot \frac{r_1'}{r_2'} \cdot \frac{\vartheta_2'}{\vartheta_2} \left(1 + \frac{\alpha r_1'}{r}\right) \cdot \frac{\varphi' - \psi'}{a} \cdot e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}}.$$

F) Resultate der Entladungsversuche.

Mit den eben angeführten Rollen, deren Constanten nach den obigen Methoden bestimmt worden waren, wurden nun die Entladungsversuche vorgenommen, sowohl in der Art, dass die Entladung des Condensators durch die betreffende Rolle allein, wenn keine geschlossenen Leiter in der Nähe waren, stattfand als auch so, dass Metallkörper sowohl als andere Secundärrollen in die Rolle der Entladung eingeschoben, oder ganz nahe an dieselben herangeschoben waren.

Da sich die beschränkte Zeit, welche ich dieser Untersuchung widmen konnte, nun während derselben in unangenehmster Weise fühlbar machte, so konnten einerseits nicht alle Bestimmungen mit der wünschenswerthen Genauigkeit gemacht, anderseits nicht alle zur vollständigen Klarstellung des Verlaufes der hier beschriebenen Erscheinungen nothwendigen Variationen ausgeführt werden.

So z. B. untersuchte ich niemals die Entladungscurven bei einem der Einzelcondensatoren, sondern stets nur, wenn alle zusammengekuppelt waren etc. Es kann daher diese Untersuchung noch kein vollständiges und übersichtliches Bild der ganzen Erscheinungen, besonders bei Anwendung von Metallkörpern geben, es sind eben nur einzelne Specialfälle, welche hier angeführt werden.

Die ausgeführten Versuche gaben nun folgende Resultate, welche theils in den Constanten der Oscillation, theils in die Curve von Punkt zu Punkt verfolgenden Tabellen, theils auch der vergleichsweisen Übersicht halber in Curven angegeben sind.

Fand die Entladung des Condensators durch Rolle A allein statt, so ergab sich in zwei getrennten Beobachtungen:

$$T = 0{\cdot}001419 \text{ und } 0{\cdot}001422 \text{ sec.},$$

also im Mittel $T = 0{\cdot}001420$ sec. und ein briggsches logarithmisches Decrement $\lambda_{brigg} = 0{\cdot}2105$ und $0{\cdot}2100$, im Mittel $\lambda_{brigg} = 0{\cdot}2103$. Berechnet waren:

$$T = 0{\cdot}001405 \text{ und } \lambda_{brigg} = 0{\cdot}2117.$$

Die Tabelle I. gibt den vollständigen Verlauf der Entladung.

Ebenso ist dieselbe auch auf den Curventafeln 1, 2, 3, 4 durch die Curve a dargestellt.

Tabelle II und Curvenbild I repräsentirt den Verlauf der Entladung, wenn in die Rolle A noch die Rolle D eingesteckt war. Hier zeigte sich, dass die in diesem Falle auftretende Grösse $Ae^{\rho_1 t}$ bis zum ersten Maximum fast ganz verschwunden war, so dass von da ab Oscillationsdauer und logarithmisches Decrement direct bestimmt werden konnten. Es ergab sich: $T = 0{\cdot}001452$ und $0{\cdot}001455$ sec., im Mittel $T = 0{\cdot}001453$ sec.; $\lambda_{brigg} = 0{\cdot}4162$ und $0{\cdot}4146$, im Mittel $\lambda_{brigg} = 0{\cdot}4154$.

Berechnet wurden: $T = 0{\cdot}001439$,[1] $\lambda_{brigg} = 0{\cdot}4152$; $\rho_1 = -6088$. Bei einer Versuchsreihe wurde nun Rolle C an Rolle A ganz nahe herangeschoben. Hier zeigte sich eine ganz andere Erscheinung, wie beim letzten Versuche. Das logarithmische Decrement zeigte sich nicht sehr bedeutend verändert, wohl aber zog sich die Grösse $Ae^{\rho_1 t}$ durch das ganze Entladungsbild hin, indem $\rho_1 T$ von derselben Grössenordnung wie λ war. Wenn ich die Zeit zwischen dem n^{ten} und $n+1^{ten}$ Nullpunkte mit Tn, $n+1$ bezeichne, und das n^{te} Maximum mit Mn so ergibt eine Zusammenstellung mit den gerechneten Werthen folgende Resultate:

---

[1] Da alle gerechneten Oscillationsdauern um etwa 1 bis 2% zu klein erscheinen, so scheint noch ein Fehler in der Zeitbestimmung gelegen zu sein, den ich nicht zu eliminiren vermochte.

T	Beobachtet	Berechnet	M	Beobachtet	Berechnet[1]
T_{12}	0·001404 sec.	0·001374 sec.	M_1	—2·418	—2·372
T_{23}	0·001376 „	0·001346 „	M_2	+1·379	+1·334
T_{34}	0·001395 „	0·001366 „	M_3	—0·823	—0·795
T_{45}	0·001361 „	0·001351 „	M_4	+0·480	+0·454
T_{56}	0·001370 „	0·001362 „	M_5	—0·282	—0·268

Wenn hier auch die Werthe nicht sonderlich stimmen, so lässt sich doch in den beobachteten und berechneten Werthen der gleiche Verlauf nachweisen. Bei der Tabelle der Maxima tritt dies weniger hervor, mehr jedoch, wenn ich aus zwei benachbarten Maximis das betreffende λ ableite. Ich erhalte dann folgende Tabelle:

λ	$\lambda_{br.}$ Beobachtet	$\lambda_{br.}$ Berechnet nach
λ_{12}	0·2440	0·2501
λ_{23}	0·2240	0·2246
λ_{34}	0·2345	0·2435
λ_{45}	0·2317	0·2295

Dass ich keine vollkommenere Übereinstimmung erhielt, mag wohl darin seinen Grund haben, dass Selbstinductionscoëfficient und Inductionscoëfficient der Secundärrolle nur aus je einer Bestimmung abgeleitet waren und desshalb relativ geringe Sicherheit boten. Die Gleichung, welche die Entladungscurve darstellen sollte, hatte folgende Form:

$$\frac{Q}{Q_0} = -0{\cdot}07206\, e^{-0{\cdot}8439.\vartheta} - 3{\cdot}213\, e^{-0{\cdot}5422.\vartheta} \sin \pi(\vartheta - 0{\cdot}1083),$$

[1] Dass die zu Anfang erwähnte Verstärkung mit der Rechnung nicht übereinstimmte, kann möglicherweise darin liegen, dass die Öffnung von c_1 immerhin allmälig und nicht plötzlich genug vor sich ging, und dadurch Störungen eintraten.

worin $\vartheta = \frac{t}{T}$, und das Glied mit cos $\pi\vartheta$ und sin $\pi\vartheta$ in einen einzigen sinus zusammengezogen ist. Es rechnete sich:

$T = 0{\cdot}001358$ und $\lambda_{brigg} = 0{\cdot}2355$, $-\rho_1 T = \alpha = 0{\cdot}8439$.

Eine ganze Beobachtungsreihe gibt Tabelle III und das Curvenbild II.

Die zwei letzterwähnten Versuche scheinen zwei vollständige Extreme zu bezeichnen. In Curve I ist λ bedeutend verändert, indem es fast zum Doppelten des ursprünglichen logarithmischen Decrementes wurde. T erscheint unzweideutig, sowohl in der Rechnung als auch in der Beobachtung vergrössert. Die aperiodische e-Function ist bereits beim ersten Maximum fast auf 0 herabgesunken, und die Curve verläuft von da an nach den gewöhnlichen Gesetzen gedämpfter Oscillationen. Bei Curve II dagegen ist λ viel unbedeutender vergrössert, die Oscillationsdauer T erscheint verhältnissmässig erheblich verringert, und die aperiodische e-Function zieht sich durch die ganze Entladung hindurch.

Ganz ähnlich erscheinen die Deformationen, wenn in der Spirale A statt der Secundärspiralen massive Metallcylinder eingeführt wurden, welche die Höhlung derselben ganz ausfüllten. Verwendet wurden ein Bleicylinder und ein Kupfercylinder, beide hatten eine Länge von 4·2 Ctm. und einen Radius von 2·9 Ctm. Tabelle IV und Curve III stellt die Entladungscurve dar, welche auftrat, wenn der Bleicylinder eingeschoben war. Tabelle V und Curve IV stellt den Verlauf derselben dar, wenn der Bleicylinder mit dem gleich grossen Kupfercylinder vertauscht war. Die so erhaltenen Curven zeigen miteinander dieselbe Ähnlichkeit, wie etwa zwei Ellipsen oder sonst zwei Curven, welche sich in einfacher Weise durch einen Parameter unterscheiden. Dieser ist hier die Leitungsfähigkeit. Die Oscillationsdauer erscheint hier, abgesehen von allen Unregelmässigkeiten bedeutend verringert, beim Kupfercylinder mehr als beim Bleicylinder, das λ bedeutend vergrössert, beim Kupfercylinder wieder mehr als beim Bleicylinder. Ebenso sind die Unregelmässigkeiten die eigentlichen Deformationen der Curven beim Kupfercylinder bedeutend grösser als beim Bleicylinder. Eine Nebeneinanderstellung der betreffenden Werthe möge dies erläutern.

T	Bleicylinder	Kupfercylind.
T_{12}	0·001433 sec.	0·001254 sec.
T_{23}	0·001365 „	0·001013 „
T_{34}	0·001373 „	0·001427 „

Max.	Bleicylinder	Kupfercylind.
M_1	—2·071	—1·756
M_2	+0·679	+0·450
M_3	—0·238	—0·269

Tabelle VI. zeigt die Entladung durch Spirale *B* allein. — Dieselbe ist desshalb so dürftig, weil ich, überzeugt durch die früheren Versuche von der Regelmässigkeit des Verlaufes mich bei der Bestimmung von T und λ auf einzelne Durchgangspunkte durch die Abscissenachse, und auf einzelne Maxima beschränkte. Bei dieser Spirale zeigte sich jedoch in Bezug auf λ eine Nichtübereinstimmung mit der Theorie insoferne, als die Berechnung $\lambda_{\text{brigg}} = 0{\cdot}01715$ ergab, die Beobachtung jedoch 0·01979.

Bei T ist die Übereinstimmung wieder sehr gross; gerechnet war $T = 0{\cdot}0004486$ sec., beobachtet wurden vier Werthe: $T = 0{\cdot}0004186$ sec., $0{\cdot}0004189$ sec., $0{\cdot}0004190$ sec. und $0{\cdot}0004189$ sec., woraus sich im Mittel ergibt:

$$T = 0{\cdot}0004188 \text{ sec.}$$

Während bei der früheren Primärrolle der Widerstand der Zuleitungsdrähte etc. zu vernachlässigen war, konnte dies hier nicht geschehen. Der Widerstand der ganzen Leitung, durch welche die Entladung stattfand, betrug also 77·80 Ohm. Trotzdem erreichte das berechnete λ nicht das beobachtete. Es ist indessen möglich, dass sich im Innern der Spiralen, deren Windungen nicht übermässig vorsichtig isolirt waren, mehrere Windungen metallisch berührten, so dass sie ebenso wie eine ein-

geführte geschlossene Spirale wirkten. Anderseits sind noch zwei Möglichkeiten, welche λ verändern konnten. Die Isolation war nämlich einerseits nicht besonders dick, und so konnte die nicht controlirbare Leitung durch die Isolationsschichte das λ vergrössern, anderseits konnten, da nach Versuchen von Schiller die Oscillationen nicht an allen Stellen der Rolle zur selben Zeit stattfanden, zwei benachbarte Windungen, z. B. der ersten und zweiten Lage zu verschiedenen Potentialen geladen sein, und die Isolationsschicht bildete so das Dielektricum eines Flaschendrahtes, wo auch die elektrische Absorption des λ vergrössern musste. Dass Ähnliches bei Rolle A nicht auftrat, erklärt sich daraus, dass hier die Isolation dick gegenüber der Kupferseele war, und keine bedeutende Condensationswirkung auftreten konnte.

Tabelle VII zeigt die Entladung durch dieselbe Spirale, wenn im Innern eine Quecksilbersäule von 80 Mm. Länge und 11·3 Mm. Radius sich befand. — T_{12} ist hier kleiner als T_{23}, $T_{23} = 0{\cdot}0004029$, $T = 0{\cdot}0004240$. Die mittlere Oscillationsdauer aus zehn Oscillationen abgeleitet, ergab $T = 0{\cdot}0004200$, erscheint also gegen die Oscillationsdauer ohne Quecksilbercylinder vergrössert, wenn auch nicht derart, dass nicht auch Beobachtungsfehler diese scheinbare Vergrösserung bewirkt könnten. $\lambda_{\text{brigg}\,1,2} = 0{\cdot}03739$, was mit dem mittleren λ_{brigg} 0·03741 gut übereinstimmt.

Die Entladungscurve erscheint also auch hier deformirt, wenn auch nicht in der bedeutenden Weise wie in den früheren Fällen, was auch erklärlich ist, als ja der Quecksilbercylinder einen viel geringeren Durchmesser hatte, wie die früheren Metallkörper, und auch das Quecksilber eine geringe Leitungsfähigkeit besitzt. Die Oscillationsdauern erscheinen im Allgemeinen alle etwas zu gross, was auf einen Fehler in der Zeitbestimmung hindeutet, dem ich nicht auf die Spur kommen konnte.

Aus diesen Resultaten geht nun hervor, dass nicht etwa nur das logarithmische Decrement durch die Nähe eines geschlossenen Leiters verändert wird, sondern dass die Deformation mannigfachster Art sein kann, bald wird die Oscillationsdauer verlängert, bald verkürzt, bald ist das λ stark, bald weniger vergrössert, bald sind die Oscillationen im weiteren Verlaufe

rein, bald sind sie, so weit man sie verfolgen kann, deformirt, kurz, es lassen sich die Resultate ebenso in kein einfaches Gesetz zusammenfassen, als sich die betreffende Formel allgemein übersichtlich ansetzen liess. Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn in den Condensatoren dielektrische Absorption auftritt, lässt sich allerdings mit Gewissheit noch nicht voraussagen, indess lässt sich nach Analogie dieser Versuche und bei der Verschiedenheit des zeitlichen Verlaufes der dielektrischen Absorption nach meiner Meinung schon jetzt sagen, dass es da auch nicht ohne Deformation der Curven und auch nicht ohne Änderung der Oscillationsdauer abgehen wird.

Man wird also in Hinkunft, wenn man die elektrischen Oscillationen zu absoluten Messungen benützen will, als Condensatoren nur Luftcondensatoren und als Spiralen nur auf guten Isolatoren mit Vermeidung aller massiven Klemmschrauben etc. aufgewickelte Rollen feinen, gut und dickisolirten Drahtes verwenden, dann kann man, wenn man dieselben in Rücksicht auf ihren Selbstinductionscoëfficienten mit einer Normalrolle, welche immerhin auf einen Metallkörper, der keine magnetischen Eigenschaften zeigt, aufgewickelt sein kann, verglichen und ihren Widerstand in einer der gebräuchlichen Einheiten bestimmt hat, vermittelst der oscillatorischen Entladung sowohl eine Ohmbestimmung als auch eine Bestimmung der Verhältnisszahl v zwischen elektrostatischem und elektromagnetischem Masssysteme wagen, ohne irgend Störungen befürchten zu müssen.

Zum Schlusse fühle ich mich noch verpflichtet, meinen Lehrern, insbesondere Herrn Regierungsrath Dr. Ludwig Boltzmann, Herrn Prof. Dr. Albert v. Ettingshausen und hauptsächlich auch Herrn Dr. Ignaz Klemenčič für die geistige Anregung und thatkräftigste Unterstützung, welche sie mir in jeder Hinsicht zu Theil werden liessen, meinen innigen Dank auszusprechen.

G. Tabellen.

Tabelle I.

t in sec.	Q/Q_0	t	Q/Q_0	t	Q/Q_0
0·000086	+0·335	0·002252	+1·554	0·004425	+0·014
150	−0·156	2635	+0·983	5000	+0·592
468	−1·915	2891	+0·265	5051	+0 595
723	−2·505	2955	+0·073	5127	+0·587
774	−2·525	3019	−0·072	5764	+0·078
850	−2·489	3402	−0·836	5841	−0·019
1232	−1·430	3594	−0·956		
155	−0·001	3639	−0·960		
1869	+1·114	3722	−0·938		
2124	+1·541	4042	−0·620		
2188	+1·563	4361	−0·069		

Tabelle II.

t in sec.	Q/Q_0	t in sec.	Q/Q_0	t in sec.	Q/Q_0
0·000016	+0·875	0·001532	−0·136	0·002936	+0·117
128	+0·022	1595	+0·042	3128	−0·088
194	−0·374	1659	+0·200	3575	−0·314
449	−1·668	1850	+0·573	3639	−0·315
640	−2·098	2105	+0·817	4023	−0·215
704	−2·137	2169	+0·825	4407	−0·036
767	−2·132	2233	+0·823	4534	+0·020
1086	−1·587	2552	+0·583		

Tabelle III.

t	Q/Q_0	t	Q/Q_0	t	Q/Q_0
0·000006	+0·953	0·001362	—0·739	0·004300	—0·007
63	+0·533	1490	—0·183	4339	+0·055
127	+0·009	1553	+0·075	4875	+0·479
140	—0·017	1872	+1·084	4901	+0·480
280	—0·926	2101	+1·369	4926	+0·479
343	—1·272	2127	+1·379	4952	+0·478
394	—1·528	2132	+1·376	5640	+0·019
471	—1·870	2190	+1·374	5678	—0·008
534	—2·092	2306	+1·293	5704	—0·020
598	—2·250	2638	+0·676	6226	—0·278
662	—2·355	2894	+0·045	6265	—0·281
725	—2·411	2958	—0·126	6290	—0·280
764	—2·418	3022	—0·236	6316	—0·278
789	—2·416	3508	—0·820	7029	—0·003
853	—2·374	3533	—0·823	7055	—0·008
1108	—1·761	3572	—0·819		

Tabelle IV.

t	Q/Q_0	t	Q/Q_0	t	Q/Q_0
0·000050	+0·647	0·001555	—0·040	0·002640	+0·311
113	+0·199	1578	+0·006	2896	+0·044
177	—0·233	1619	+0·087	2959	—0 018
432	—1·562	1874	+0·534	3343	—0·223
559	—1·916	1937	+0·604	3420	—0·235
687	—2·067	2001	+0·647	3471	—0·238
738	—2·070	2065	+0·672	3535	—0·237
814	—2·024	2128	+0·678	3919	—0·132
1069	—1·517	2192	+0·668	4302	—0·003
1323	—0·739	2384	+0·562	4366	+0·017

Tabelle V.

t	Q/Q_0	t	Q/Q_0	t	Q/Q_0
0·000013	+0·891	0·001159	—0·611	0·002306	+0·090
76	+0·360	1223	—0·403	2370	+0·019
140	—0·061	1286	—0·243	2434	—0·037
204	—0·500	1350	—0·075	2498	—0·095
267	—0 821	1414	+0·061	2562	—0·139
331	—1·190	1477	+0·189	2626	—0·185
395	—1·381	1541	+0·277	2690	—0·215
458	—1·582	1605	+0·361	2754	—0·240
522	—1·687	1668	+0·404	2818	—0·261
586	—1·739	1732	+0·441	2882	—0·266
637	—1·755	1796	+0·450	2946	—0·268
713	—1·701	1859	+0·439	3009	—0·267
777	—1·629	1923	+0·421	3073	—0·252
840	—1 504	1987	+0·381	3137	—0·232
904	—1·349	2050	+0·333	3201	—0·216
968	—1·175	2114	+0·272	3329	—0·166
1031	—0·986	2178	+0·216	3585	—0·067
1095	—0·793	2242	+0·139	3841	+0·004

Tabelle VI.

t	Q/Q_0	t	Q/Q_0	t	Q/Q_0
0·000014	— 2·969	0·003777	— 6·69	0·004007	+28·20
26	— 6·581	3803	+ 0·30	4135	+15·23
205	—42·58	3816	+ 3·79	4148	+13·76
217	—42·65	3982	+27·98		
230	—42·35	3995	+28·30		

Tabelle VII.

t	Q/Q_0	t	Q/Q_0	t	Q/Q_0
0·000009	— 1·12	0·000417	+ 3·13	0·005013	+ 2·65
22	— 3·85	481	+21·69	5038	— 0·37
73	—22·01	595	+38·99	5229	—15·18
137	—38·58	608	+39·27	5242	—15·24
188	—42·66	621	+39·24	5255	—15·15
201	—42·80	685	+33·83	5433	— 1·76
213	—42·56	748	+21·02	5459	+ 1·86
264	—38·01	812	+ 5·45	5637	+13·91
328	—23·97	837	— 1·75	5650	+13·95
392	— 4·98	0·004987	+ 5·23	5663	+13·90

R.

Taf. I.

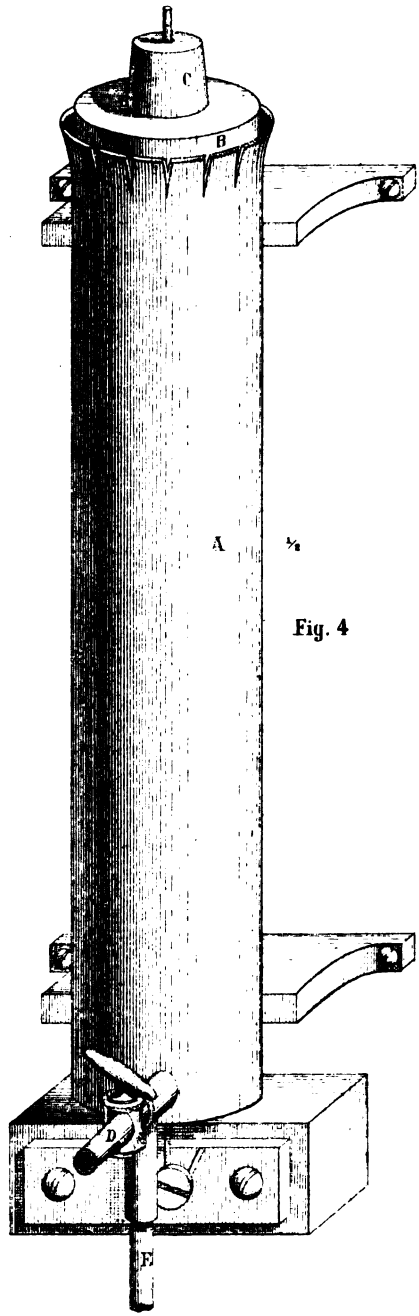


Fig. 4

Ph. Lith. Anstalt v. Barth ... Wien.

Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate.

Von **Stanislaus Bondzyński.**

Den Ausgangspunkt zu der folgenden Arbeit bildet der von Nencki[1] entdeckte Sulfocyanäther der Sulfoglycolsäure — die Rhodaninsäure = $CH_2(SH).COSCN$. Dieser, durch seine Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Körper, vereinigt sich auch mit Aldehyden[2] unter Abspaltung von Wasser zu krystallisirenden Producten, die wiederum, wie man aus Nachfolgendem ersehen wird, Muttersubstanzen einer ganzen Reihe von Verbindungen sein können.

Von den aldehydischen Derivaten der Rhodaninsäure waren bis jetzt nur die Äthyliden — $CH_3CH:C(SH).COSCN$ und die Benzylidenrhodaninsäure $C_6H_5CH:C(SH).COSCN$ bekannt. Wie aus den beiden Structurformeln ersichtlich, ist der erste Körper der Sulfocyanäther der Sulfhydrylcrotonsäure, der zweite aber der gleiche Äther der Sulfhydrylzimmtsäure. In der That gelang es uns durch Verseifen der Benzylidenrhodaninsäure mit Barytwasser die freie Sulfhydrylzimmtsäure darzustellen. Hierüber, sowie auch über die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Benzylidenrhodaninsäure entstehende Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\CH:C(OH).COSCN\end{cases}$$

habe ich gemeinschaftlich mit Dr. Ginsburg in den Berliner chemischen Berichten (Jahrg. 1886, S. 113) bereits eine kurze Mittheilung veröffentlicht. Die genauere Beschreibung dieser Säure, sowie ihr verwandter Verbindungen, ist der Gegenstand der im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche.

---

[1] Journ. f. prakt. Ch. N. F. Bd. 16, 1877.

[2] Berl. chem. Ber. Jahrg. 1884, S. 2278.

Sulfhydrylzimmtsäure.

Zur Darstellung dieser Säure habe ich mir zunächst grössere Mengen der Benzylidenrhodaninsäure bereitet.

100 Grm. Rhodaninsäure werden in 500 Grm. 90% Alkohol gelöst und mit 300 Grm. conc. Schwefelsäure vermischt. Die Lösung am Rückflusskühler auf warmen Wasserbade gehalten und allmälig unter Umschwenken mit 150 Grm. Benzaldehyd versetzt. Nach vollendeter Reaction und Erkalten wurde das Product mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt etwa 90% von der nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CHO + CH_2(SH).COSCN = C_6H_5CH:C(SH).COSCN + H_2O$$

berechneten Menge. Um daraus die Sulfhydrylzimmtsäure zu erhalten, werden je 10 Gewichtstheile des Esters mit 250 Theilen 20 % Barytwasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden geht fast alles in Lösung und ist die Verseifung vollendet. Aus dem klaren Filtrate fällt nach Zusatz von Salzsäure die Sulfhydrylzimmtsäure als ein voluminöser gelber Niederschlag aus. In dem Filtrate davon ist Rhodanwasserstoff nachweisbar.

Die Ausbeute betrug in einem Falle: aus 40 Grm. Benzylydenrhodaninsäure 32 Grm. der neuen Verbindung. Die Sulfhydrylzimmtsäure ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die lufttrockene Substanz enthält kein Krystallwasser. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 119°. Die trockenen Krystalle sind gelblich gefärbt und haben einen schwachen, an Zimmt erinnernden Geruch. Die Elementaranalysen des im Exsiccator getrockneten Productes ergaben mir folgende Zahlen:

1. 0·2041 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4503 Grm. CO_2 und 0·0900 Grm. H_2O oder 60·12% C. und 4·89% H.
2. 0·2995 Grm. der Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode 0·3834 Grm. $BaSO_4$ oder 17·63% S.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_9H_8SO_2$, welche verlangt:

C.....60·00%
H..... 4·44
S.....17·22

Barytwasser verseift also die Benzylidenrhodaninsäure und der neue Körper ist eine Zimmtsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch Sulfhydryl ersetzt ist:

$$C_6H_5CH:C(SH).COSCN + H_2O = C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H + HSCN$$

Wie aus der Formel ersichtlich, ist die Sulfhydrylzimmtsäure zweiatomig und einbasisch. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben die Salze als amorphe, harzige, braungelbe Masse. Auch das Barium- und Magnesiumsalz konnte ich nicht krystallinisch erhalten. Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Kupfersulfatlösung einen schmutziggrünen Niederschlag. Ebenso wird durch essigsaures Blei die alkoholische Lösung der Sulfhydrylzimmtsäure in amorphen gelblichen Flocken gefällt. Das Bleisalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Wird eine neutrale Lösung des sulfhydrylzimmtsauren Ammoniaks mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst und durch Salpetersäure daraus wieder gefällt wird. Dieser mit Wasser gut ausgewaschene und über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag, ergab mir bei der Silberbestimmung 54·39% Ag. Die Formel $C_9H_6SO_2Ag_2$ verlangt 54·79% Ag. Es sind also die beiden Wasserstoffe durch Metall ersetzt worden.

Wird Sulfhydrylzimmtsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Auflösung von Jod ebenfalls in Schwefelkohlenstoff versetzt, so bleibt auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit durch Jod gefärbt. Eine directe Addition von Jod, wie ich es nach der Analogie mit Zimmtsäure erwartete, findet nicht statt. Es genügt aber ein Zusatz von nur wenigen Tropfen Wasser, um die Jodfärbung zum Verschwinden zu bringen. Setzt man dann zu der Lösung abwechselnd Jod und Wasser, bis die Färbung nicht mehr verschwindet, hinzu, so entsteht ein gelber krystallini-

scher Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgetrocknet wurde.

Die abgepresste Substanz habe ich dann noch mit Ligroin gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene, in schönen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kann durch dieses letzte Lösungsmittel von der Sulfhydrylzimmtsäure getrennt werden, die darin leicht löslich ist. In Wasser ist der Körper ganz unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179° C. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde noch zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie mir folgende Zahlen:

1. 0·198 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4401 Grm. CO_2 und 0·077 Grm. H_2O oder 60·61% C und 4·37% H.
2. 0·2378 Grm. der Substanz gaben 0·5297 Grm. CO_2 und 0·0936 Grm. H_2O oder 60·74% C und 4·39% H.
3. 0·2061 Grm. der Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode 0·262 Grm. $BaSO_4$ oder 17·43% S.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{18}H_{14}S_2O_4$.

	Theorie	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
C_{18}	60·33%	60·61%	60·74%	—
H_{14}	3·91	4·37	4·39	—
S_2	17·87	—	—	17·43%
O_4	17·87	—	—	—

Jod addirt sich also an die Sulfhydrylzimmtsäure nicht, sondern wirkt oxydirend. Die Bildung der neuen Verbindung, die ich Disulfidzimmtsäure nennen werde, erfolgt so, dass Jod, indem er sich mit den Wasserstoffatomen des Wassers zu Jodwasserstoff verbindet, den Sauerstoff frei macht, welcher dann die zwei Sulfhydrylwasserstoffe zu Wasser oxydirt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H \\ C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H \end{matrix} + H_2O + J_2 = 2HJ + H_2O +$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ \quad\quad\quad\

2. 0·2266 Grm. des Salzes bei der Schwefelbestimmung nach Carius'schen Methode gaben 0·2572 Grm. $BaSO_4$ oder 15·60% S.

Die Formel $C_{18}H_{12}Na_2S_2O_4$ verlangt:

11·44% Na
15·9 S

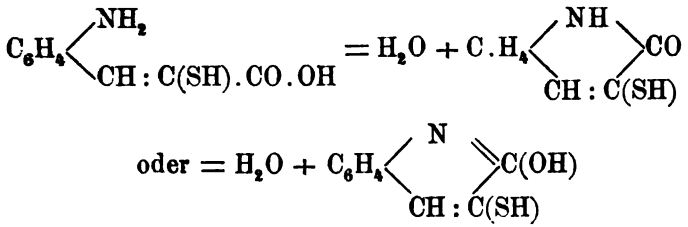
Das Kalisalz ist dagegen sowohl in Alkohol, wie in Wasser leicht löslich. Das Barium- und Magnesiumsalz sind nicht krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Salze der schweren Metalle, wie Blei, Silber und Kupfer sind ebenfalls amorph und in Wasser unlöslich. Der Bildung der Disulfidzimmtsäure aus der Sulfhydrylverbindung habe ich schon in meiner ersten Mittheilung in den Berliner chemischen Berichten erwähnt. Ich hatte damals jedoch den Körper nicht ganz rein, nur aus Benzol umkrystallisirt, zur Analyse verwendet. Ich erhielt damals für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hohe Zahlen und da ich das Jod in alkoholischer Lösung angewandt habe, so glaubte ich den Athyläther der Disulfidzimmtsäure vor mir zu haben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aber des Productes habe ich mich überzeugt, dass meine Annahme nicht richtig war. Auch bei Anwendung der alkoholischen Jodlösung entsteht nur die freie Disulfidzimmtsäure.

Ähnlich wie Jod wirkt auch Brom auf die Sulfhydrylzimmtsäure, nur ist die Einwirkung viel heftiger. Wird die Operation in Schwefelkohlenstoff vorgenommen, so entweicht reichlich Bromwasserstoff und die Ausbeute ist viel geringer. Das erhaltene Product aus Benzol, hernach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich jedoch als Disulfidzimmtsäure vom Schmelzpunkt 178° C.

Die Addition von Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff an die Sulfhydrylzimmtsäure ist mir ebenfalls nicht gelungen. Sulfhydrylzimmtsäure wurde mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig drei Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt. Ich erhielt dabei ein, in weissen Nadeln krystallisirendes Product, das jedoch kein Brom enthielt; wesshalb ich die Substanz, zumal sie nur in geringer Menge erhalten wurde, nicht weiter untersuchte.

Die Nitro- und Amidoderivate der Sulfhydrylzimmtsäure.

Das Hauptinteresse, welches die Sulfhydrylzimmtsäure für mich hatte, lag in der Möglichkeit der Darstellung der Orthoamidosulfhydrylzimmtsäure, um hieraus durch innere Condensation zu analogen, aber schwefelhaltigen Verbindungen zu gelangen, wie sie aus der Orthoamidozimmtsäure erhältlich sind. Das Sulfhydrylcarbostyril, respective das Sulfhydryloxychinolin würde zum Beispiel nach folgender Gleichung entstehen:



oder

Ebenso konnte man erwarten aus Orthonitro- oder amidosulfhydrylzimmtsäure, Verbindungen aus der Indigogruppe zu erhalten.

Mehrfach modificirte Versuche, direct die Sulfhydrylzimmtsäure zu nitriren, fielen ungünstig aus. Die Einwirkung ist ziemlich heftig, es gelang mir jedoch nicht in erheblichen Mengen ein brauchbares Product zu isoliren.

Mit Rücksicht auf leichter zu beschaffendes Material versuchte ich daher den Sulfocyanäther der Sulfhydrylzimmtsäure, die Benzylidenrhodaninsäure, zu nitriren um durch nachheriges Verseifen die freie Amidosäure zu bekommen.

10 Grm. der Benzylidenrhodaninsäure wurden in ein kalt gehaltenes Gemisch von 100 Grm. Salpetersäure (sp. Gew. 1·4) und 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure allmälig eingetragen. Die Einwirkung ist so heftig, dass das Glas stets im Eise gehalten werden muss. Es erfolgte keine vollständige Lösung, wesshalb ich den Kolben noch zwei Tage lang bei der Zimmertemperatur stehen liess, und obgleich auch jetzt keine vollständige Lösung eintrat, wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier behandelte ich das Rohproduct mit heissem Alkohol. Man konnte gleich sehen, dass hier

ein Gemenge vorlag, indem sich ein Theil in Alkohol leicht, ein anderer schwierig löste. Nach Erkalten der Lösung wurde daher filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb ein in hellgelben rhombischen Säulen krystallisirender Körper, der nach dreimaligem Umkrystallisiren zwischen 245° und 248° schmolz und bei der Verbrennung Zahlen ergab, welche ziemlich der Zusammensetzung einer Nitrosulfhydrylzimmtsäure entsprachen. Völlig rein habe ich die Nitroverbindung aus dem Barytsalze dargestellt. Dieses Salz wird erhalten, wenn die Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit kohlensaurem Baryt gekocht, hierauf filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt das Salz in langen gelblichen Nadeln, die abfiltrirt, ausgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, bei der Bariumbestimmung 23·1% Ba enthielten. Die Formel $(C_9H_6NSO_4)_2Ba$ verlangt 23·4% Ba. Den Rest des Salzes habe ich in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene, aus Alkohol umkrystallisirte freie Nitrosulfhydrylzimmtsäure schmolz im Capillarröhrchen bei 240° C. und eine Stickstoffbestimmung ergab mir folgende Zahlen:

0·2946 Grm. der Säure gaben im Zulkowsky'schen Apparate über 25% Kalilauge 17·2 CC. N bei 15° C. und 703 Mm. Barometerstand oder 6·4% N. Die Formel $C_9H_7NSO_4$ verlangt 6·22% N.

Welche von den isomeren Nitroverbindungen hier vorlag, konnte ich bei der geringen Ausbeute nicht bestimmen. Ebenso gelang es mir nicht, das zweite in Alkohol unlösliche Product zu charakterisiren.

Der Körper wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, worin er schwer löslich ist, hatte den Schmelzpunkt bei 263° bis 265°. Der gefundene Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff entsprachen der Formel einer Nitrobenzylidenrhodaninsäure; dagegen wurde der Schwefel, nach der Carius'schen Methode bestimmt, zu niedrig gefunden: 12·5% statt 23·91% S. Jedenfalls zeigten mir diese Nitrirungsversuche, dass die Darstellung der Nitro-, respective Amidoverbindungen der Sulfhydrylzimmtsäure auf diesem Wege nur mit Aufopferung einer grossen Menge des Materials erreichbar sei.

Ich habe daher, um meinen Zweck zu erreichen, einen anderen, und zwar folgenden Weg eingeschlagen:

Benzaldehyd condensirt sich mit Rhodaninsäure zu dem Sulfocyanäther der Sulfhydrylzimmtsäure und man konnte erwarten, dass Nitrobenzaldehyde unter ähnlichen Bedingungen sich analog verhalten werden.

Während bei der directen Nitrirung der Sulfhydrylzimmtsäure respective deren Esters, der Benzylidenrhodaninsäure, bei geringer Ausbeute verschiedene erst zu trennende Producte entstehen, war hier zu erwarten, dass bei der Anwendung des Para- oder Orthonitrobenzaldehyds, in der entstandenen Sulfhydrylzimmtsäure die Stellung der Nitrogruppe von vorneherein gegeben sein wird.

Zunächst habe ich den Versuch mit dem (*p*) Nitrobenzaldehyd angestellt. Äquivalente Mengen der Rhodaninsäure (10 Grm.) und des Nitroaldehyds (12 Grm.) wurden in 50 CC. warmen absolutem Alkohol gelöst und mit 30 Grm, concentrirter Schwefelsäure auf einmal versetzt. Man lässt den Kolben unter Umrühren etwa eine halbe bis eine ganze Stunde auf dem warmen Wasserbade stehen, bis die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird mit viel Wasser versetzt, abfiltrirt, ausgewaschen und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Das über H_2SO_4 getrocknete Product ergab mir folgende Zahlen:

1. 0·1782 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0·2964 Grm. CO_2 und 0·0438 Grm. H_2O oder 45·36% C und 2·73% H.
2. 0.2256 Grm. der Substanz bei der Stickstoffbestimmung ergaben 21·5 CC. N bei 16° C. und 707 Mm. Barometerstand oder 10·32% N.
3. 0·1782 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Liebig gaben 0.3041 Grm. $BaSO_4$ oder 23·46 % S.
4. 0·1736 Grm. der Substanz nach derselben Methode verbrannt, gaben 0·3016 Grm. $BaSO_4$ oder 23·86% S. Die Formel der Nitrobenzylidenrhodaninsäure

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (p)\\ CH{:}C(SH).COSCN\end{cases}$$ verlangt:

Theorie	Versuch 1.	Versuch 2.
C_{10}...45·11%	45·36%	
H_6 ... 2·21	2·73	—
N_2 ...10·52	10·32	—
S_2 ...23·91	23.46	23·86%
O_3 ...18·04	—	—

Die Paranitrobenzylidenrhodaninsäure krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in langen, gelben Nadeln, welche bei 250° bis 252 schmelzen, wobei aber theilweise Zersetzung stattfindet. In Wasser ist sie unlöslich. Um die freie (*p*) Nitrosulfhydrylzimmtsäure zu erhalten, habe ich 5 Grm. des Sulfocyanäthers mit 50 Grm. krystallisirten Barythydrats in 250 CC. Wasser in der Wärme gelöst. Es entsteht zunächst das Bariumsalz der Verbindung, das beim Erkalten der Lösung sich als ein gallertiger, amorpher, in heissem Wasser löslicher Niederschlag absetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gibt die angesäuerte Flüssigkeit die charakteristische Rhodanreaction. Es wurde daher filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert: es scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Körper aus, der sich jedoch an der Luft rasch bräunt und in eine harzige, amorphe Masse verwandelt. Ich versuchte das Harz in Ammoniak zu lösen und von neuem mit Salzsäure zu fällen. Es fiel jetzt auch das Product, wenn auch in geringerer Menge krystallinisch aus, das aber wiederum sofort verharzte. In Alkohol, Äther und Benzol war dieses Harz sehr leicht löslich, krystallisirte jedoch nicht daraus. Ob hier die (*p*) Nitrosulfhydrylzimmtsäure oder ein weiteres Umwandlungsproduct vorlag, bleibt unentschieden. Ich habe die Frage nicht weiter verfolgt, da ich mich hauptsächlich für die Verbindungen der Orthoreihe interessirte. Die Orthonitrobenzylidenrhodaninsäure wird auf ganz gleiche Weise wie die Paraverbindung erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich günstig. Aus 25 Grm. Rhodaninsäure erhielt ich 37 Grm. der neuen Substanz, entsprechend 74% der theoretischen Ausbeute. Der Körper ist ebenfalls in Wasser unlöslich, viel leichter löslich in Alkohol, als die (*p*) Verbindung. Leicht löslich in Alkalien. In Ammoniak gelöst, fällt er durch Salzsäure als ein

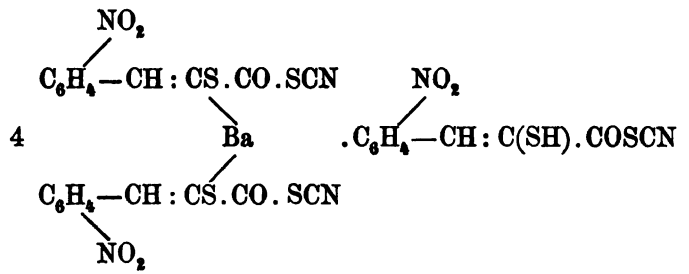
amorpher, weisser Niederschlag, der bald krystallinisch wird Aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt, scheidet er sich beim Erkalten in schwach gelblichen, fast farblosen Krystallen aus. Schmelzpunkt 188 bis 189°. Die Elementaranalyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab mir folgende Zahlen:

1. 0·1917 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·3192 Grm. CO_2 und 0·0480 Grm. H_2O oder 45·41% C und 2·78% H.
2. 0·1838 Grm. der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 17·1 CC. N bei 18·5° C und 714 Mm. Barometerstand oder 10·10% N.
3. 0·2008 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gaben 0·3498 Grm. $BaSO_4$ oder 23·94% S. Diese Zahlen entsprechen der Formel der Nitrobenzylidenrhodaninsäure =

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH:C(SH)\overset{(o)}{.}COSCN\end{matrix}\right.$$, welche verlangt:

Theorie	Versuch
C_{10} . . . 45·11%	45·41%
H_6 . . . 2·21	2·78
N_2 . . . 10·52	10·10
S_2 . . . 23·91	23·94
O_3 . . . 18·04	—

Versuche, die Nitroverbindung, zu verseifen, fielen nicht günstig aus. Vermischt man die Substanz mit 5% Barytwasser, so entsteht zunächst ein saures Bariumsalz, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Salz anfangs gallertig. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich es in orangefärbigen Krystallen. Drei Bariumbestimmungen in Präparaten verschiedener Darstellung ergaben 18·81%, 18·85% und 18·58% Ba, welche Zahlen einem sauren Salze von folgender Zusammensetzung:



das 18·6% Ba verlangt, entsprechen.

Als ich die (*o*) Nitrobenzylidenrhodaninsäure mit der zehnfachen Menge krystallisirten Barythydrats auf dem Wasserbade erwärmte, fand die Verseifung statt. Die tief blutrothe Lösung wurde filtrirt und mit Salzsäure zersetzt, es fiel jedoch dabei nichts aus. Es wurde daher aus der ganzen Lösung das Barythydrat durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat von kohlensaurem Baryt auf dem Wasserbade eingeengt. Ich erhielt ein in Wasser sehr leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Salz, das durch wiederholte Auflösung in Wasser und Fällung mit Alkohol ganz frei von Rhodanbarium erhalten wurde. Leider konnte ich wegen der geringen Menge des Productes das Salz nicht analysiren.

Um die Nitrogruppe zu reduciren, habe ich anfangs alkoholisches Schwefelammonium angewendet. Bei Erwärmen damit auf dem Wasserbade, sei es in offenen Gefässen, sei es in zugeschmolzenem Rohr, findet in wenigen Minuten die Einwirkung statt. Es scheidet sich neben Schwefel in geringer Menge auch ein krystallinischer Körper ab, welcher in Benzol oder Ligroin unlöslich, in Alkohol löslich ist. Ich habe die Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol und hierauf wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure rein erhalten. Leider ist die Ausbeute nur gering und in der alkoholischen Schwefelammonlösung war nicht viel mehr von der Substanz enthalten. Eine Stickstoffbestimmung in der Substanz ergab 7·20% N, welche Zahl der Formel der Amidosulfhydrylzimmtsäure:

entspricht. Berechnet 7·12% N. Neben der Reduction findet

also durch das Ammoniak Verseifung statt und in der That enthielt die Schwefelammoniumlösung Rhodanwasserstoff. Wegen der geringen Ausbeute habe ich bei wiederholter Reduction statt Schwefelammonium Eisenoxydul angewendet und erzielte auf folgende Weise sehr gute Ausbeute.

30 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulsalz werden in 80 CC. Wasser gelöst und die warme Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse zerlegt. Jetzt wurden der noch warmen Flüssigkeit 3 Grm. des Nitroproductes in Alkohol gelöst, hinzugegossen, umgerührt und rasch am Aspirator abfiltrirt. Das tief roth gefärbte, ammoniakalische Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein voluminöser, rother Niederschlag entstand. Dieser in Wasser unlösliche Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich beim Erkalten in schönen, blutrothen, atlasglänzenden Krystallen abscheidet. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet, ergab der Körper bei der Elementaranalyse der Amidobenzylidenrhodaninsäure entsprechende Zahlen:

1. 0·2625 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0.4862 Grm. CO_2 und 0.0890 Grm. H_2O oder 50·51% C und 3·76% H.
2. 0·1393 Grm. der Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung 14·9 CC. N. bei 17° C. und 722 Mm. Barometerstand oder 11·79% N.
3. 0·1062 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gaben 0·2116 Grm. $BaSO_4$ oder 27·39% S.

Diese Zahlen entsprechen der Formel der Amidobenzylidenrhodaninsäure, welche verlangt:

Theorie	Versuch
C_{10} . . . 50·84%	50·51%
H_8 . . . 3·39	3·76
N_2 . . . 11·86	11·79
S_2 . . . . 27·11	27·39
o . . . . 6·77	—

Die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH:C(SH).COSCN\end{cases}$$

zeigt wegen der Sulfhydrylgruppe noch saure Eigenschaften. Sie löst sich in Alkalien und wird durch verdünnte Säuren daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung mit citronengelber Farbe auf. Wasserzusatz fällt sie daraus in hell gelben Nadeln, welche, auf ein Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, die charakteristische blutrothe Farbe annehmen. Wahrscheinlich bildet sich ein in hellgelben Nadeln krystallisirendes, schwefelsaures Salz, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. Trocken erhitzt, werden die rothen Krystalle bei etwa 200° C. ebenfalls gelb, auf 265—269° erhitzt, zersetzte sich die Säure vollständig. Bei vorsichtigem Erwärmen im Reagensröhrchen sublimirt sie theilweise und es setzen sich gelbe Kryställchen an dem oberen Theile des Röhrchens ab. Die Reduction mittelst Eisenoxydul ist ganz glatt. Die Ausbeute beträgt 70% der theoretisch berechneten Orthoamidobenzylidenrhodaninsäure. Mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, löst sie sich allmälig darin auf. Wird die Flüssigkeit filtrirt, bevor noch eine vollständige Lösung erfolgte, so erhält man zwei acetylirte Producte und zwar ist die im Anhydrid gelöste, die Diacetylverbindung. Die warm filtrirte Lösung wurde in Wasser gegossen. Nach vollständiger Zersetzung des Anhydrids krystallisirt die Diacetylverbindung aus. Dieser Körper ist in Ammoniak leicht löslich und wird daraus unverändert durch Säuren gefällt. In kochendem Wasser ist er ebenfalls ein wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet, enthielt dieses, in goldgelben Nadeln krystallisirende Product 8·61% N und 20·14% S. Die Formel $C_{10}H_6(C_2H_3O)_2N_2S_2O$ verlangt:

N... .. 8·75%
S.....20·00

Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung liegt bei 189° C. Der in Anhydrid ungelöste Theil ist nicht etwa die unveränderte Amidosäure, sondern das Monoacetylproduct. Auch dieser Körper ist in Ammoniak leicht löslich und wird durch Säuren unverändert daraus gefällt. In Alkohol ist er sehr schwer löslich und

krystallisirt aus der heissen Lösung in langen, citronengelben Nadeln. Einmal aus Alkohol umkrystallirt und über H_2SO_4 getrocknet, enthielt dies Product:

N..... 9·72%
S.....22·96

Die Formel $C_{10}H_7(C_2H_3O)N_2S_2O$ verlangt:

N.....10·03%
S.....23·02

Im Capillarröhrchen schmilzt diese Verbindung bei 280° bis 285°, wobei sie sich aber gänzlich zersetzt.

Welche Wasserstoffe der Amidobenzylidenrhodaninsäure durch Acetyl ersetzt sind, kann kaum zweifelhaft sein. Die Löslichkeit der beiden Acetylderivate in Alkalien spricht für die Gegenwart der Sulfhydrylgruppe und es sind jedenfalls die beiden Amidowasserstoffe, welche successive durch Acetyl ersetzt wurden.

Der Versuch, die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure zu verseifen, gab mir kein günstiges Resultat, vielleicht nur desshalb, weil ich mit zu geringen Mengen der Substanz operirte. 3 Grm. (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure wurden mit der zehnfachen Menge Barythydrat in 20% Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper ging ganz in Lösung, unter Abspaltung von Rhodanwasserstoff. Da weder durch Salzsäure noch durch Essigsäure etwas aus der Lösung gefällt wurde, so habe ich aus der Flüssigkeit das Barythydrat durch Kohlensäure entfernt, und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein schmutziggelber, harziger Rückstand, aus welchen aber die freie (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure zu isoliren mir nicht gelang. Die Vermuthung liegt nahe, dass beim Eindampfen des Barytsalzes eine Condensation stattgefunden habe, namentlich da ich durch Reduction des Sulfocyanäthers der (*o*) Nitrosulfhydrylzimmtsäure mittelst Schwefelammonium einen krystallinischen Körper erhielt, der aller Wahrscheinlichkeit nach die gesuchte (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure war. So weit sind meine Untersuchungen gediehen, als ich durch Mangel an Zeit und Material dieselben abbrechen musste, ohne zu den mich besonders interessirenden Conden-

sationsproducten der (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure zu gelangen. Uberblickt man nun die ganze Reihe der von mir dargestellten Verbindungen, so sind das alles schön krystallisirende, schwer lösliche, meistens gelb gefärbte Substanzen. Ob die (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure irgend welche schwefelhaltige Producte von tinctoriellen Eigenschaften geben wird, ist mir nicht wahrscheinlich. Vielleicht gerade wegen der Gegenwart des Sulfhydryls im Molekül finden leicht Verharzungen statt, wodurch die Reindarstellung der Condensationsproducte erschwert wird. Allerdings sind die von mir erhaltenen Verbindungen erst daraufhin zu untersuchen. Mit den stets nur geringen disponiblen Mengen konnte ich kaum ihre Zusammensetzung und Eigenschaften feststellen.

Ich habe versucht die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure zu diazotiren, erhielt aber hierbei nur gelbe amorphe Producte, die durch Wasser unter Stickstoffentwicklung sich zersetzten.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Über elektromotorische Verdünnungsconstanten.

(II. Mittheilung.)

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem phys.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

Im Anschlusse an meine erste Mittheilung über die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen (Sitzungsber. der kais. Akad. XCV. Band, II. Abth., März-Heft, Jahrgang 1887) erlaube ich mir der hohen Akademie über die günstigen Resultate bei der Bestimmung der Verdünnungsconstanten des Cadmiumacetats und Cadmiumsulfats, der Haloidsalze des Zinks zu berichten. Bei Cadmiumnitrat, den Haloidsalzen von Kupfer, Platin und Quecksilber, ferner bei organischen Zinksalzen, bei Kali-Aluminium-Sulfat und endlich bei Natriumsalzen konnte ich keine Verdünnungsconstante bestimmen.

Bisher wurde bei allen Salzen die Untersuchung geführt, indem man nur Elektroden verwendete, die keinerlei Strom gaben. Stellt man nämlich die Elektroden in ein Gefäss, das nur Lösung eines und desselben Salzgehaltes enthält, und die Elektroden geben einen Strom, so kann dieser Strom entweder in einer Zersetzung der Lösung oder in einer Ungleichheit der Oberflächen oder des Metalls der Elektroden begründet sein. Mit welcher von beiden Erscheinungen man es zu thun hat, erkennt man leicht daran, dass man die Elektroden zuerst in jene Lösung einsetzt und beobachtet, welche Richtung der Strom hat, den sie geben. Dann vertauscht man sie und beobachtet, nach welcher Richtung jetzt der Strom läuft. Geht er in derselben Richtung wie bei der früheren Stellung, so ist offenbar die Lösung zersetzt, dann muss frische Lösung hergestellt werden; geht er in der entgegengesetzten Richtung, so ist eine Ungleichheit der Elektroden vorhanden und diese müssen dann ausgeglichen werden. Nun stösst aber die Herstellung gleicher Elektroden oft auf grosse Schwierigkeiten und ist sehr zeit-

raubend. Ich benützte daher zwei Wege, um, ohne ausgeglichene Elektroden zu haben, trotz Polarisation derselben die Verdünnungsconstante bestimmen zu können. Bei der ersten Methode brachte ich die polarisirten Elektroden in eine der U-Röhren, welche die Lösungen für das erst zu bildende Concentrationselement enthielten und zwar so, dass ihr Polarisationsstrom gleiche Richtung haben musste mit dem Strome der zu bildenden Kette. Dann compensirte ich zuerst den Polarisationsstrom am Kreiscompensator des Universalgalvanometers mit Hilfe des Spiegelgalvanometers und des Capillarelektrometers. Dann erst bildete ich das Concentrationselement und compensirte den Strom, den es mir gab. Da nun die Elektroden so gestellt waren, dass ihr Polarisationsstrom gleich gerichtet mit dem Concentrationsstrom war, so summirten sich Polarisationsstrom und Concentrationsstrom; die Ziffer, die ich nach Zusammensetzung des Elementes ablas, stellte mir daher die Summe beider Ströme dar. Dann nahm ich das Concentrationselement wieder auseinander, stellte die Elektroden wieder in ein Gefäss mit Lösung gleichen Salzgehaltes und mass jetzt die Polarisation der Elektroden. War sie gleich der Polarisation vor Zusammensetzung der Concentrationskette oder doch nur um minimale Beträge davon verschieden, so konnte ich die Messung als genau betrachten. Ich erhielt dann die Höhe des Concentrationsstromes, indem ich von der Ziffer, die mir die Summe des Polarisationsstromes der Elektroden und des Concentrationsstromes vorstellte, die Ziffer der Ablesung für den Polarisationsstrom allein subtrahirte. Bei der zweiten Methode verfuhr ich umgekehrt. Zuerst mass ich wieder die Höhe des Polarisationsstroms der Elektroden. Dann bildete ich das Concentrationselement. In dasselbe setzte ich die Elektroden aber so ein, dass ihr Strom dem der Concentrationskette entgegengesetzt laufen musste. Bei der ersten Methode waren Polarisationsstrom und Concentrationsstrom gleich gerichtet. Die Ablesung, die ich erhielt, gab mir die Summe beider; bei der zweiten Methode lief ja der Concentrationsstrom dem Polarisationsstrom entgegen, somit ergab mir die Ablesung die Differenz beider. Um daher die Grösse des Concentrationsstromes zu erfahren, brauche man nur vom Polarisationsstrome die Differenz, die man nach der Bildung des Elementes abgelesen, zu sub-

trahiren, vorausgesetzt, dass der Polarisationsstrom vor und nach der Messung sich gar nicht, oder doch nur verschwindend gering verändert hatte.

An die sechs Salze, über die ich in meiner ersten Mittheilung berichtete, schliessen sich die folgenden.

7. Cadmiumsulfat.

Die Ermittlung der Verdünnungsconstante dieses Salzes gestaltete sich ziemlich langwierig. Gleiche Elektroden dadurch herzustellen, dass man sie in einem Gefässe mit Cadmiumsulfat selbst tagelang in kurzen Schluss stellte, war unmöglich. Ich versuchte desshalb die Elektroden auf elektrolytischem Wege gleich zu machen. Sie wurden als Anode in eine Zersetzungszelle mit Cadmiumoxydammoniak gestellt; die Kathode bildete ein Platindraht. Ich liess den Strom zweier Daniell'scher Elemente einen Tag hindurchgehen und erhielt dadurch bis auf Bruchtheile von 0·01 Millivolt gleiche Elektroden. Allein nur bei der allerersten Messung waren die Elektroden noch in gutem Zustande, bei den späteren zeigten sie bedeutende Polarisation. Da aber gleiche Elektroden so schwer herzustellen waren, benützte ich die beiden vorhin besprochenen Methoden. Folgende Tabelle zeigt eine Anzahl von Messungen auf Grund des ersten Verfahrens:

Salzgehalt an der		Polarisation vor der Messung	Polarisation + Concentrationsstrom	Polarisation nach der Messung	Concentrationsstrom (0·001 Daniell = 15)
Kathode	Anode				
1	$\frac{1}{2}$	0	41	0	$\frac{41}{15}$
1	$\frac{1}{2}$	107	148	107	$\frac{148-107}{15} = \frac{41}{15}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	97	138	97	$\frac{138-97}{15} = \frac{41}{15}$
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	96	136	97	$\frac{136-96{\cdot}5}{15} = \frac{39{\cdot}5}{15}$
1	$\frac{1}{4}$	113	195	115	$\frac{195-114}{15} = 2 \times \frac{40{\cdot}5}{15}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	125	208	127	$\frac{208-126}{15} = 2 \times \frac{41}{15}$

Auch das zweite Verfahren lieferte mir gute Resultate. So fand ich zum Beispiel bei dem Intervalle 1 und $^1/_2$ die Polarisation gleich $\frac{73}{15}$ vor Zusammensetzung der Concentrationskette. Nun bildete ich diese und las als Differenz des Polarisationsstromes und des Concentrationsstromes $\frac{31}{15}$ ab; dann mass ich die Polarisation wieder, nachdem ich das Element zerlegt, sie war gleich $\frac{74}{15}$, somit hatte der Concentrationsstrom eine Stärke von $\frac{42}{15}$ in 0·001 Daniell. Ebenso war bei Lösungen vom Gehalt $^1/_2$ und $^1/_4$ die Polarisation vorher gleich $\frac{88}{15}$, die Ablesung nach Bildung des Elementes $\frac{46}{15}$, die Polarisation nach der Messung annähernd $\frac{88}{15}$, folglich die Grösse des Concentrationsstromes gleich $\frac{42}{15}$. Allein bei diesem Verfahren bekam ich nicht so schöne Resultate, wie beim ersten. Bei manchen Messungen war die Polarisation nach der Bildung des Elementes geringer als vorher, was darin seinen Grund haben dürfte, dass ja der Concentrationsstrom dem Polarisationsstrome entgegen lief und letzteren verminderte. Bei Berücksichtigung aller genauen Werthe und der elektromotorischen Kraft des Normalelementes gleich 1·05 Volt ergibt sich die Verdünnungsconstante des Cadmiumsulfates gleich 2·8 Millivolt.

8. Cadmiumacetat.

Bei diesem Salze war es etwas leichter, die Elektroden gleich zu erhalten, jedoch nur, wenn man das Concentrationselement nicht zu lange zusammengesetzt liess, denn dann entstand ein den Concentrationsstrom verstärkender Polarisationsstrom. Die elektromotorische Verdünnungsconstante des Cadmiumacetats ist gleich 1·5 Millivolt.

9. Cadmiumnitrat.

Als ich die Verdünnungsconstante dieses Salzes bestimmen wollte, traten genau die gleichen Erscheinungen wie bei Kupfer-

nitrat ein: ein heftiger, den Concentrationsstrom verstärkender Polarisationsstrom, der wahrscheinlich auf eine stets bei jeder Messung eintretende chemische Veränderung zurückzuführen ist.

10. Zinkchlorid.

Die Messung der Höhe des Concentrationsstromes bei diesem Salze war einfach und leicht. Die Polarisation der Elektroden wurde durch Amalgamiren derselben auf ein Unbedeutendes herabgedrückt, vielfach ganz vermieden. Von einer Zersetzung der Lösungen war nichts zu bemerken. Die Verdünnungsconstante des Zinkchlorids ist 13·4 Millivolt.

11. Zinkbromid.

Dieses Salz scheidet beim Auflösen in destillirtem Wasser sogleich einen gallertartigen, dann flockigen Niederschlag von Zinkoxydhydrat ab. Durch Filtriren befreite ich die Lösung davon und stellte die Verdünnungen her. Allein mit diesen Lösungen konnte ich kein constantes Messungsresultat erhalten. Nun suchte ich das beim Lösen sich bildende basische Salz zu vernichten und die Lösung zu klären, indem ich ganz geringe Spuren von Bromwasserstoffsäure allmälig zusetzte, bis der Niederschlag noch verschwand und die Lösung klar war, ohne dass freie Säure in der Lösung vorhanden war. Erst mit den aus der geklärten Lösung hergestellten Verdünnungen erhielt ich constante Beobachtungsreihen. Die Verdünnungsconstante beträgt 11·9 Millivolt.

12. Zinkjodid.

Da ich bei der Lösung des Zinkjodids die gleichen Vorgänge, wie bei dem vorigen Salze beobachtete, verfuhr ich auf ähnliche Weise, nur dass ich durch zugesetzte Jodwasserstoffsäure den Niederschlag zerstörte. Polarisation war nur wenig vorhanden. Die Verdünnungsconstante ist 10·4 Millivolt.

13. Platinchlorid.

Die Concentrationselemente aus Lösungen dieses Salzes zeigten höchst auffallende und merkwürdige Erscheinungen. In denselben ging nämlich der Strom, nicht wie bei den übrigen von der verdünnten zur concentrirten Lösung, er lief umgekehrt

von der concentrirten zur verdünnten Lösung, wie schon früher Herr A. Eccher 1879 mitgetheilt hat. Dies kann nur in chemischen Vorgängen, vielleicht in einer Zersetzung oder Bildung anderer Platinsalze bedingt sein. Eine Messung dieses negativen Stromes gelang mir nicht, da er sich nicht auf constanter Höhe erhielt. (Vergl. Wiedemann, Elektricität, I. 691.)

14. Kupferchlorid.

Ähnliche Processe wie bei Kupfernitrat und Cadmiumnitrat, nämlich ein bei jeder Messung auftretender Polarisationsstrom, der den Concentrationsstrom verstärkte, liessen eine Messung nicht zu.

15. Quecksilberchlorid.

Auch an den Concentrationselementen dieses Salzes beobachtete ich auffallende Vorgänge. Das so empfindliche Spiegelgalvanometer, das noch Bruchtheile von 0·00001 Daniell deutlich anzeigte, gab nicht den geringsten Ausschlag, nachdem ich ein Concentrationselement gebildet hatte. Das Capillarelektrometer jedoch zeigte Ströme an, deren Höhe unconstant war. Da das Spiegelgalvanometer keinen Strom indicirte und nur das Capillarelektrometer Verschiebungen des Quecksilberfadens gab, so habe ich Grund anzunehmen, dass bei Quecksilberchlorid überhaupt kein Concentrationsstrom vorhanden ist und dass die Verschiebungen am Capillarelektrometer auf blosse statische Ladungen, nicht aber auf Ströme zurückzuführen sind.

16. Zinkformiat.

Sobald ich dieses Salz im Wasser auflöste, schied sich ein flockiger Niederschlag aus. Ich befreite die Lösung davon durch Filtriren, allein die Elektroden zeigten bei Vertauschung eine Zersetzung an. Bei neu hergestellten Lösungen trat stets dieselbe Erscheinung ein, was eine Messung absolut verhinderte.

17. Zinklactat.

Hier war es wieder unmöglich, gleiche Elektroden herzustellen. Die Zinkelektroden wurden in Zinksulfat in kurzen Schluss gestellt und waren vollkommen gleich; sowie man sie

aber in Zinklactatlösung brachte, zeigten sie immer eine heftige Polarisation, die sich nicht beheben liess.

18. Kali-Aluminium-Sulfat.

Da es wichtig war, zu erfahren, welche Stellung ein Doppelsalz in der Tabelle der Verdünnungsconstanten einnehmen würde, so wollte ich dieses Salz untersuchen, allein eine nicht zu beseitigende Ungleichheit der Aluminiumelektroden liess keine Bestimmung zu.

19. Natriumsalze.

Ich wollte nun eine grössere Reihe von löslichen und stabilen Salzen, denen der Leichtmetalle, bestimmen. Um die obigen Salze untersuchen zu können, stellte ich Elektroden mit kleinen Näpfchen, die Natriumquecksilber enthielten, in die Lösung des Salzes. Allein ich mochte Natriumquecksilber, das nur geringe Mengen Natrium enthielt, darstellen; stets trat beim Einsenken der Elektroden in die Lösung Wasserstoffentwicklung auf, und die dadurch herbeigeführte Ungleichheit der Elektroden, sowie Verunreinigung der Lösung, verhinderte jede Messung.

Die Tabelle in meiner vorigen Mittheilung lässt nun durch die neugefundenen Werthe zu folgender Tabelle erweitern.

(Millivolt.)	Acetat	Sulfat	Nitrat	Chlorid	Bromid	Jodid
Cadmium	1·5	2·8	—	—	—	—
Kupfer	2·3	3·6	—	—	—	—
Blei	2·6	—	8·3	—	—	—
Zink	5·9	—	11·6	13·4	11·9	10·4
Silber	10·7	12·0	16·2	—	—	—

Wir haben wieder zwischen je zwei Horizontal- und je zwei Verticalreihen je eine constante Differenz mit Abweichungen von höchstens $\pm$ 0·1 Millivolt. Das Gesetz von Herrn Dr. Moser,

dass jedem Jod eine Verdünnungsconstante zukomme, ist somit wieder bestätigt. Nicht uninteressant scheinen mir die Beziehungen zwischen den drei Haloidsalzen des Zinkes. Die Verdünnungsconstanten nehmen vom Chlorid bis zum Jodid um 1·5 Millivolt ab, und sind umgekehrt proportional den Atomgewichten, proportional den Affinitätsgrössen der sie bildenden Halogene.

20. Alkoholische Lösungen von Silbersalzen.

Es gelang mir auch bei Lösungen von Silbernitrat in absolutem Äthylalkohol, die analog den wässerigen, nur durch Verdünnung mit Alkohol hergestellt wurden, einen Concentrationsstrom nachzuweisen. Die Lösung wurde bei Abschluss allen Tageslichtes nur bei rothem Lichte bereitet und die Verdünnungen hergestellt. Ebenso wurde die Untersuchung der Concentrationselemente nur bei Lichtabschluss vorgenommen, da bei Silbersalzen in Gegenwart organischer Substanz eine Zersetzung zu befürchten ist. Die alkoholischen Silbernitratlösungen gaben wirklich einen Concentrationsstrom, der von der verdünnten zur concentrirten, wie bei allen normalen wässerigen Salzlösungen, ging. Ein Umstand machte sich unangenehm bemerkbar, der natürlich sehr bedeutende innere Widerstand der Concentrationsketten. Was Polarisation der Elektroden anlangt, so war diese ganz verschwindend und vermehrte sich während der Messung kaum. Die Verdünnungsconstante des Silbernitrats in Alkohol ist 13·3 Millivolt, somit überwiegt die Verdünnungsconstante des Silbernitrats in wässeriger Lösung um 2·9 Millivolt über die in alkoholischer Lösung. Silberacetat und Silbersulfat zu untersuchen, verhinderte deren Unlöslichkeit in Alkohol. Ich versuchte es bei Silbersulfat, allein das Galvanometer gab nicht eine Spur eines Ausschlags, nur das Capillarelektrometer zeigte wieder ähnlich wie bei Quecksilberchlorid unregelmässige statische Ladungen an.

Über den Zusammenhang gewisser topologischer Thatsachen mit neuen Sätzen der höheren Arithmetik und dessen theoretische Bedeutung.

Von Dr. **Oskar Simony**,
a. o. Professor an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

(Mit 2 Tafeln und 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Die vorliegende Arbeit setzt zwei Gebiete mathematischer Forschung zu einander in Beziehung, welche sowohl hinsichtlich ihrer Objecte, als auch in Ansehung des Grades ihrer Entwicklung gegenwärtig noch kaum vergleichbar erscheinen. Denn abgesehen davon, dass die hier erwiesene Möglichkeit, die Eigenschaften bestimmter, in ringförmig geschlossenen Gebilden erzeugter Verschlingungen speciell zahlentheoretisch zu verwerthen, von rein mathematischem Standpunkte aus a priori nicht einzusehen ist, muss die weitere Thatsache, dass experimentelle Ergebnisse der bisher nur von Wenigen gepflegten Topologie einer so hoch entwickelten Disciplin wie der Zahlentheorie neue Sätze vermitteln, wohl als völlig unerwartet bezeichnet werden. [1]

[1] Erst in jüngster Zeit hat das werkthätige Interesse an topologischen Untersuchungen wesentlich zugenommen, wie aus folgenden, insgesammt in den Jahren 1884 — 1886 veröffentlichten Abhandlungen entnommen werden kann:

(1) L. Koller: „Über einige allgemeine, auf Knotenverbindungen bezügliche Gesetze." (Sitzb. d. kais. Akad. der Wissensch. in Wien, LXXXIX. Bd., II. Abth. S. 250—265).

(2) G. Tait: „On Knots." Part. II, III. (Transactions of the royal society of Edinburgh, 1884, 1886).

(3) P. Kirkman: „The Enumeration, Description, and Construction of Knots of Fewer than Ten Crossings (loc. cit. 1884, 1886).

(4) N. Little: „On Knots, with a Census for Order Ten." (Transactions of the Connecticut Academy, Vol. VII, 1885).

In Hinblick hierauf ergeben sich unmittelbar zwei Forderungen, deren erste die Abgrenzung des Inhaltes unserer Betrachtungen, deren zweite die Form ihrer Darstellung betrifft.

Da nämlich neue Sätze der höheren Arithmetik als einer Wissenschaft, welcher seitens der Mathematiker ein ihrer Ausbildung entsprechendes Interesse zugewandt ist, vorläufig eine ungleich grössere Beachtung und Verwerthung finden dürften, als irgend welche topologische Ergebnisse, erscheint es angemessen, das Hauptgewicht auf den zahlentheoretischen Theil dieser Abhandlung zu legen und die diesbezüglichen Sätze derart zu formuliren, dass weitere Forschungen über dieselben auch ohne jegliche topologische Vorkenntnisse angestellt werden können. Es ist dies um so nöthiger, als sich die im Folgenden verwertheten topologischen Thatsachen ohne mehrjährige Praxis in der Herstellung und Transformation höchst complicirter Verschlingungen überhaupt nicht gewinnen lassen. [1]

Anderseits erheischt der fremdartige Charakter der hier gegebenen zahlentheoretischen Interpretation von Eigenschaften gewisser Knotensysteme nicht allein die vollständige Mittheilung der ihr zu Grunde liegenden empirischen Gesetze, sondern auch eine gründliche Darlegung jener Erwägungen, welche mir zuerst die Möglichkeit einer solchen Interpretation nahegelegt haben. Allerdings besitzen die letzteren, soweit sie lediglich auf der Zusammenfassung gewisser experimenteller Resultate beruhen, nur die Sicherheit von unvollständigen Inductionsschlüssen, an deren Stelle in der Folge jedenfalls wissenschaftlich strenge Deductionen zu treten haben, aber gerade

---

(5) F. Meyer: „Über algebraische Knoten." (Proceedings of the royal society of Edinburgh, Session 1885—1886).

Von diesen Arbeiten bezieht sich übrigens nur die erste auf hier besprochene Verschlingungen, während die übrigen Abhandlungen ausser jedem Zusammenhang mit meinen bisherigen topologischen Untersuchungen stehen.

[1] Es leidet übrigens keinen Zweifel, dass die bei Knotenexperimenten jeder Art zu bewältigenden technischen Schwierigkeiten durchgängig weit überschätzt werden, indem Formensinn und Fingerfertigkeit zu den entwicklungsfähigsten Eigenschaften des Menschen gehören, und demgemäss auch Probleme, deren empirische Lösung der Ungeübte für unmöglich halten würde, nach längerer Übung mit Sicherheit zu erledigen sind.

deshalb ist eine klare Einsicht in die Art ihrer Entstehung nothwendig, zumal derartige Schlüsse sonst leicht einer schöpferischen Kraft des mathematischen Denkens zugeschrieben werden könnten, während sie thatsächlich in erster Linie unter dem Zwange gewisser Erfahrungen gefunden wurden.

Nachdem so die leitenden Gesichtspunkte für die Darstellung unserer Untersuchungen gegeben sind, müssen zunächst die einfachsten Gebilde, welche die hier zu besprechenden Knotensysteme schon vermöge ihrer Construction enthalten, näher präcisirt werden. Wir gehen zu diesem Zwecke von der Aufgabe aus, alle Knotenverbindungen, welche in unverdrehten, biegsamen Ringen durch längs ihren Mittellinien in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen können, ohne Ausführung irgend eines Schnittes direct zu erzeugen.[1]

Da jede solche Knotenverbindung vollständig durch den Verlauf jener Curve bestimmt wird, welche die jeweilige Schnittfläche mit der Oberfläche des Ringes gemein hat, ist das vorgelegte Problem gelöst, sobald es gelingt, die charakteristischen Schnittcurven aller hier in Betracht kommenden Knotenverbindungen mittelst materieller, vollkommen biegsamer Linien nachzubilden.

Wir stützen uns hiebei am zweckmässigsten auf die Discussion des allgemeinsten Falles, in welchem die betreffende Knotenverbindung durch einen in a-Umläufen mit einer Drehung um:

$$\pm(ak+\rho)\times 360^\circ = t\times 360^\circ$$

längs der Mittellinie des Ringes in sich selbst zurückkehrenden Schnitt hervorgebracht wird. Denken wir uns dann den Ring an einer beliebigen Stelle normal zur Mittellinie durchschnitten und derart gestreckt, dass die letztere in eine gerade Linie übergeht, so erscheint die ursprüngliche Schnittcurve in a-Theilcurven zerlegt, welche wie die Fasern der Mantelfläche eines vollkommen

[1] Eine vollständige Untersuchung dieser Knotenverbindungen ist in meiner, im LXXXV., LXXXVII. u. LXXXVIII. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften publicirten Abhandlung: „Über eine Reihe neuer mathematischer Erfahrungssätze" — enthalten, deren drei Theile ich hier der Kürze wegen unter der Bezeichnung: „Erfahrungssätze I, II, III" citiren werde.

biegsamen Cylinders verlaufen, dessen letzter Querschnitt in Bezug auf den ersten eine Drehung im Betrage von:

$$\frac{t}{a} \times 360° = \pm \left(k + \frac{\rho}{a}\right) \times 360°$$

um die Axe des Cylinders erhalten hat.[1] Es kann somit der Verlauf jener a-Theilcurven vollständig nachgebildet werden, indem man die Umfänge zweier auf der Verbindungslinie ihrer Centren senkrecht stehender congruenter Kreisflächen in je a-gleiche Theile theilt, die Theilpunkte durch a zur Verbindungslinie beider Centren parallel laufende Fäden paarweise mit einander verbindet und hierauf die zweite Kreisfläche in Bezug auf die erste um $\frac{t}{a} \times 360°$ verdreht.

Nach Ausführung dieser Operation liegen die $2a$-Fadenenden beider Kreisflächen einander wieder derart gegenüber, dass eine Verbindung je zweier Fadenenden durch eine zur Verbindungslinie beider Kreiscentren parallele Gerade möglich wird. Verknüpft man daher schliesslich je zwei einander in solchem Sinne correspondirende Fadenenden, so werden die a-Fäden hiedurch in derselben Weise zu einem einzigen Faden vereinigt, in welcher die a-Theilcurven auf der Mantelfläche des tordirten Cylinders bei Wiederherstellung des ursprünglichen Ringes die nachzubildende Schnittcurve liefern.

Die vorstehenden Überlegungen führten mich gewissermassen von selbst zur Construction eines einfachen Apparates, welcher auch für grössere Werthe der Umlaufszahl (u) und Drehungszahl (t) eine ziemlich rasche Herstellung der zugehörigen Knotenverbindung ermöglicht. Seine wesentlichen Bestandtheile, welche ich, um grosse Dauerhaftigkeit bei relativ geringem Gewichte zu erzielen, insgesammt aus Messing herstellen und nachträglich galvanisch vernickeln liess, sind folgende:

1. Zwei cylindrische Röhren von 64 Ctm. Länge und 1·3 Ctm. äusserem Durchmesser, deren Enden an zwei massive Messing-

[1] Eine anschauliche Erläuterung dieses Satzes wird bereits durch die beiden Figuren der Taf. I (Erfahrungssätze I) geliefert, welche speciell für $a = 4$, $t = \pm 15$ den Verlauf der Schnittcurve auf der Oberfläche zweier Hohlringe darstellen.

stücke derart angeschraubt sind, dass die Axen beider Röhren zu einander im Abstande von 7·5 Ctm. parallel laufen.

2. Ein Schlitten von 5 Ctm. Länge, dessen nach aussen concave Seitenflächen die einander zugekehrten Hälften der Mantelflächen beider Röhren nur in je zwei schmalen Flächenstreifen berühren, wodurch eine leichte Beweglichkeit des Schlittens parallel zu den Mittellinien der ersteren ermöglicht wird.

3. Zwei cylindrische Hülsen von 2 Ctm. Axenlänge und 8 Ctm. innerem Durchmesser, deren Mantelflächen von je drei, die Ecken eines gleichseitigen Dreieckes markirenden Schrauben durchsetzt werden, um durch Einsenken derselben in die von den Hülsen umschlossenen Korkscheiben jede relative Bewegung der letzteren auszuschliessen. Die eine Hülse besitzt einen cylindrischen, in das Materiale des Schlittens eingesenkten Fuss von 4 Ctm. Höhe und 1·3 Ctm. Durchmesser, lässt sich also nur zugleich mit dem Schlitten geradlinig vorwärts oder rückwärts bewegen; die andere ist an das dem Schlitten zugekehrte Ende einer cylindrischen Welle von 5 Ctm. Länge und 1·3 Ctm. Durchmesser angelöthet und kann, da die Welle unmittelbar vor und hinter ihrem fixen Lager wulstförmig verdickt ist, ausschliesslich drehende Bewegungen ausführen. Hiebei bleiben die Axen beider Hülsen infolge der Art ihrer Befestigung stets in einer und derselben, zu den Mittellinien der zwei Röhren in gleichen Abständen parallellaufenden Geraden. Da ferner die Korkscheiben nach längerer Benützung ausgewechselt werden müssen, sind die von einander abgekehrten Endquerflächen der Hülsen mit je zwei kreisförmigen Löchern von 1·5 Ctm. Durchmesser versehen, welche das Entfernen unbrauchbar gewordener Scheiben durch die einander gegenüberliegenden, vollkommen offenen Endquerschnitte beider Hülsen bedeutend erleichtern.

4. Eine unbeweglich mit dem Lager der Welle verbundene Kreisscheibe von 11 Ctm. Durchmesser und 1·5 Mm. Dicke, welche von dem Wellencylinder concentrisch durchsetzt wird und auf ihrer von der drehbaren Messinghülse abgewandten Fläche eine eingeritzte Theilung in hundert aliquote gleiche Theile zeigt. Die äusseren Enden der 1 Ctm. langen Theilstriche sind für eine der Bewegungsweise des Uhrzeigers entgegengesetzte, also negative Drehung von fünf zu fünf Theilen um gleiche Beträge

fortschreitend numerirt; ihre inneren Enden münden in hundert je 2 Mm. im Durchmesser haltende kreisrunde Löcher, deren Numerirung im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers ausgeführt ist. Hiebei liegt der die Nullpunkte beider Numerirungen bestimmende Theilstrich über dem Wellencylinder in jener, dessen Axe enthaltenden Ebene, welche ihrerseits die Ebene der Schlittenbahn normal durchschneidet.

5. Eine mittelst zweier Schrauben an dem freien Ende der Welle befestigte gleicharmige Kurbel, deren beide Arme mit je einem, den Löchern der Kreisscheibe genau correspondirenden Loche versehen sind. Der eine Arm trägt zur Unterscheidung von dem anderen eine Marke und kann wie dieser mittelst eines Stiftes auf der Scheibe in jeder Stellung fixirt werden, für welche eine Coïncidenz seiner Durchbohrung mit einer solchen der Scheibe eintritt. Man kann daher die Kurbel jedesmal bis auf die Hundertel eines einzigen Umlaufes genau einstellen, wobei speciell jene Position des markirten Kurbelarmes als Ausgangspunkt der Drehung gilt, in welcher die Durchbohrungen dieses Armes und des Nullstriches einander decken. Da schliesslich auch die Nullpunkte jener Papierscheiben, welche man von Fall zu Fall auf den einander zugekehrten Korkflächen zu befestigen hat, in demselben Sinne orientirt werden müssen, sind die oberen Durchschnittslinien der dem Nullstriche und der Wellenaxe gemeinsamen Ebene mit den Mantelflächen beider Messinghülsen für die präcisirte Anfangsstellung der Kurbel ebenfalls durch eingeritzte Striche gekennzeichnet.

Die praktische Gebrauchsanweisung für die hiemit vollständig beschriebene Vorrichtung, welche künftighin mit Bezugnahme auf die Art ihrer Verwerthung als topologischer Rotationsapparat bezeichnet werden mag, gestaltet sich gleichfalls sehr einfach.

Um erstlich eine rasche Abnützung der in den Apparat einzuspannenden Fäden zu vermeiden, muss ihr Gefüge nicht nur widerstandsfähig, sondern auch gleichzeitig so beschaffen sein, dass eine mittelst Nadeln[1] erfolgende Fixirung einzelner Faden-

[1] Wer im Gebrauche der Insectenzange (s. Erfahrungssätze III, S. 943) keine Übung besitzt, verwendet hiezu am besten die unter der Bezeichnung:

theile ohne Schädigung ihres Materiales möglich wird. Man stellt daher die jeweilige Knotencurve am besten aus geflochtenen Seidenschnüren von 1 Mm. Dicke[1] her, deren zweckmässigste Länge nach meinen Erfahrungen für sämmtliche Knotenexperimente einen halben Meter beträgt.

Es erhellt ferner, dass jede zwischen zwei Scheiben gespannte Schnur, sobald die eine Scheibe in Bezug auf die andere um irgend ein Vielfaches von 360° gedreht wird, eine Torsion von gleichem Betrage um ihre eigene Axe erhalten muss, welche sich nach Vereinigung der Schnurenden grösstentheils in gleichsinnige Überkreuzungen verwandeln wird. Da nun derartige Überkreuzungen infolge ihrer Ähnlichkeit mit Knotenwindungen die Transformation jedes Knotensystems wesentlich erschweren, erscheint eine solche Befestigungsweise sämmtlicher Schnurenden geboten, dass sich die besprochenen Torsionen noch vor Vereinigung der ersteren durch eine entsprechende Retorsion der Schnüre beseitigen lassen. Man genügt dieser Forderung am einfachsten dadurch, dass man jedes Schnurende mit einem Öhr versieht, dessen Schlussbogen mittelst einer eingefetteten Nadel an der betreffenden Scheibe befestigt wird. Alle durch die Bewegung der Drehscheibe in den Schnüren erzeugten Torsionen lassen sich dann durch entgegengesetzte Rotationen der auf dieser Scheibe befindlichen Öhre um die Axen ihrer Nadeln ausgleichen.

Im Anschlusse hieran erübrigt nur noch die Mittheilung jener Operationen, welche sich direct auf die Construction der den beiden Hauptfällen:

$$u = a,\ t = -(ak+\rho);\ u = a,\ t = +(ak+\rho)$$

entsprechenden Knotenverbindungen beziehen.

„Toilet pins" käuflichen grossköpfigen Stecknadeln von 2·5 Ctm. Länge, welche, da sie aus elastischem, ungemein widerstandsfähigen Stahl bestehen, selbst in ziemlich hartes Holz ohne irgend welche Hilfsinstrumente 3—4 Mm. tief eingesenkt werden können. Diese Nadeln eignen sich daher auch vorzüglich zur Befestigung der Schnurenden an den Korkscheiben.

[1] Um die Augen bei mehrstündiger Beschäftigung mit derartigen Gebilden nicht übermässig anzustrengen, wähle man Seidenschnüre von dunkelbrauner Färbung, bei welcher die Überkreuzungen der einzelnen Schnurtheile bereits sehr deutlich hervortreten, ohne dass deren Färbung gleichzeitig allzusehr gegen jene der Korkunterlage contrastirt.

Um zunächst den ersten Hauptfall zu erledigen, schneide man sich aus weissem Kartenpapier zwei Scheiben von je 8 Ctm. Durchmesser, verzeichne auf jeder mit einem Radius von 3 Ctm. einen concentrischen Kreis und theile dessen Peripherie in a-aliquote gleiche Theile, welche man behufs leichterer Orientirung der Scheiben mit deren Centren geradlinig verbindet. Hierauf werden die Theilpunkte der einen Scheibe im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers, jene der anderen im entgegengesetzten Sinne mit den Zahlen: $0, 1, 2, \ldots a-1$ numerirt. Die letztere Scheibe ist, nachdem man den markirten Kurbelarm auf den Nullstrich der Kreistheilung eingestellt hat, an der drehbaren Korkfläche mit einigen nahe ihrer Peripherie eingesenkten Nadeln so zu befestigen, dass der Nullpunkt in die charakteristische Ebene des Nullstriches über die Wellenaxe zu liegen kommt. In demselben Sinne muss auch der Nullpunkt der ersten Papierscheibe vor ihrer Befestigung auf der verschiebbaren Korkscheibe orientirt werden.

Nach Aufheftung beider Papierscheiben in den soeben präcisirten Positionen verbinde man ihre gleich numerirten Theilpunkte durch Seidenschnüre, wie dies in Fig. 1 (Taf. I) für den Specialfall $a=13$ veranschaulicht ist, und drehe die Kurbel — unter σ den zweistelligen Näherungswerth von $\frac{\rho}{a}$ verstanden — um: $-(k+\sigma)\times 360°$, wobei die Schnüre einander stets gegensinnig zu der, den Specialfall: $a=13$, $t=+18$ darstellenden Fig. 2 (Taf. I) umwinden, und gleichzeitig eine mit der Anzahl der Umläufe wachsende Annäherung der verschiebbaren Scheibe zur rotirenden erfolgt.

Der Apparat wird nunmehr mit fixirten Kurbelarmen auf jene Korkplatte übertragen, welche als Unterlage für die zu construirende Knotenverbindung zu dienen hat, und derart aufgestellt, dass alle mit einander zu vereinigenden Schnurenden noch auf die Fläche der Platte zu liegen kommen. Bezeichnet man dann ein beispielsweise der Zahl: p zugehöriges Ende mit (p) oder $[p]$ je nachdem dasselbe auf der verschiebbaren oder auf der drehbaren Scheibe befestigt ist, so lassen sich die zusammengehörigen Enden zugleich mit der Reihenfolge, in welcher man ihre Vereinigung vorzunehmen hat, durch das einfache Schema:

$$(0)[\rho];\ (1)[\rho+1];\ \ldots(a-\rho-1)[a-1];$$
$$(a-\rho)[0],\ (a-\rho+1)[1]\ \ldots(a-1)[\rho-1]$$

charakterisiren. Indem man schliesslich die Öhre je zweier zusammengehöriger Enden mit Zwirn aneinander knüpft, entsteht eine einzige, aus vollkommen biegsamen Gliedern gebildete endlose Kette.[1] Dieselbe enthält unmittelbar die in Frage stehende Knotenverbindung, und zwar liegen speciell die nach ihrer Vereinigung sofort auf der Platte zu fixirenden Enden (0) und $[\rho]$ im Bogen ihres ersten Knotens, womit, da die Reihenfolge aller, eine Knotenverbindung constituirenden Knoten bekanntlich eine fixe bleibt, die vollständige Anleitung zur praktischen Erledigung des ersten Hauptfalles gegeben ist.

Analoge Regeln gelten für den zweiten Hauptfall, in welchem die Papierscheiben ihre Positionen mit einander zu vertauschen haben, und der markirte Kurbelarm nach Einspannung der Schnüre aus seiner Anfangslage im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers um $(k+\sigma)\times 360°$ gedreht werden muss. Nunmehr erfolgt die Vereinigung der Enden wieder nach demselben Schema wie für negative Drehungen, während der erste Knoten der Knotenverbindung in diesem Falle statt der Enden (0) und $[\rho]$ die Enden $(a-1)$ und $[\rho-1]$ in seinem Bogen enthält. Da ferner die Bögen der übrigen Knoten hier untereinander zu liegen kommen, ist ihre vollständige Fixirung erst nach Bildung des letzten Knotens möglich, so dass die Construction der betreffenden Knotenverbindung für positive Drehungszahlen stets mehr Zeit als für negative Drehungszahlen erfordert.

Aus diesem Grunde habe ich auch die Knotenverbindungen der ersten Kategorie als negativ, jene der zweiten als positiv bezeichnet und meine Experimente fast ausschliesslich mit positiven Knotenverbindungen ausgeführt, zumal sich positive und

[1] Die hier geschilderte Nachbildung der Knotencurve ist deshalb jeder anderen vorzuziehen, weil man, sobald die Complication der betreffenden Verschlingung einen grösseren Spielraum bei der Fixirung einzelner Knoten wünschenswerth erscheinen lässt, nachträglich ohne Schwierigkeit neue Schnüre zwischen je zwei Öhren einschalten kann.

negative Knotenverbindungen für eine und dieselbe Umlaufszahl und numerisch gleiche Drehungszahlen zu einander wie ein gegebenes Object zu dem Spiegelbilde seiner Rückseite verhalten.[1]

Die hier geschilderte neue Erzeugungsweise von Knotenverbindungen[2] bildet zugleich die einfachste Grundlage für das empirische Studium jener Verschlingungen, welche ein mit einer Knotenverbindung und einer einzigen Randcurve ver-

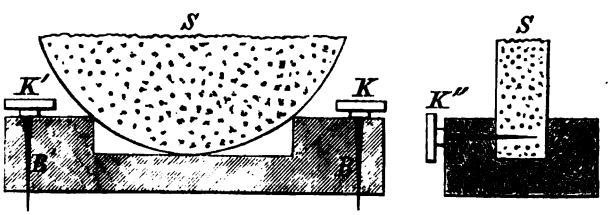
---

[1] Vergleiche Erfahrungssätze I, p. 911—913 unter Hinzuziehung der Tafeln III, IV und V.

[2] Beschränkt man sich bei den diesbezüglichen Experimenten auf Drehungszahlen von den Formen:

$$t = \mp(a+\rho), \quad t = \mp(2a+\rho),$$

so genügen zur directen Erzeugung der charakteristischen Schnittcurve der jeweiligen Knotenverbindung noch einfachere Hilfsmittel als der topologische Rotationsapparat. An Stelle der Messinghülsen und ihrer Stative können dann zwei congruente Prismen aus hartem Holze (am besten aus Buchsbaumholz) zur Verwendung kommen, deren mittlere Längs- und Querschnitte durch die nachstehenden Figuren in halber Grösse dargestellt werden:



Gemäss diesen Abbildungen muss jedes der beiden Prismen in seinem mittleren Längsschnitte mit zwei Bohrungen: B, B' versehen sein, um dasselbe mittelst zweier starker Stahlnadeln, deren obere verdickte Enden plattenförmige Köpfe: K, K' tragen, unmittelbar auf der als Unterlage der herzustellenden Knotenverbindung dienenden Korkplatte befestigen zu können. Ausserdem muss auch jeder der beiden mittleren Querschnitte eine Bohrung: B'' besitzen, so dass sich die in den Einschnitt jedes Prismas einen Centimeter tief einsenkbare Korkscheibe: S mit Hilfe einer dritten Stahlnadel: K'' in jeder beliebigen Stellung fixiren lässt.

Die Anfangslagen beider Prismen und ihrer Korkscheiben erscheinen für die hier beschriebene Vorrichtung dadurch bestimmt, dass die einander zugekehrten Endquerschnitte der zwei Korkscheiben hiebei einen der Länge der einzuspannenden Schnüre entsprechenden Abstand einzunehmen, und die Nullpunkte beider Papierscheiben zugleich die höchsten Punkte ihrer Theilkreise zu bilden haben. Nach Einspannung der

sehener ringförmig geschlossener Streifen zeigt, falls man denselben längs seiner Mittellinie vollständig zerschneidet.

Hiebei bestehen die vorbereitenden Operationen zur directen Herstellung solcher Verschlingungen darin, dass man auf jeder der beiden Papierscheiben — etwa mit dem Radius von 2·5 Ctm. — einen zweiten concentrischen Kreis beschreibt, seine, den Theilpunkten des äusseren Kreises correspondirenden Theilpunkte ebenso wie die ersteren numerirt und nach wie früher vorgenommener Aufheftung beider Scheiben alle Theilpunkte von gleicher Nummer und gleichem Radius paarweise durch Schnüre mit einander verbindet. Dreht man hierauf den markirten Kurbelarm um jenes Vielfache von 360°, welches bei paarweiser Vereinigung der auf Kreisen von gleichen Radien gelegenen Enden zwei separate, mit der ursprünglichen Knotenverbindung des nachzubildenden Streifens übereinstimmende Knotenverbindungen liefern würde, so braucht man — unter $(p)_1$, $[p]_1$ allgemein die der Marke p des kleineren Kreises zugehörigen Enden auf der verschiebbaren und drehbaren Scheibe verstanden — nur die Enden $(0)_1[\rho]$; $(0)[\rho]_1$ nach dem Muster der schematischen [1] Fig. 3 (Taf. II) aneinander zu knüpfen, um mit Beibehaltung der früher charakterisirten Verbindungsweise der Enden:

Schnüre wird aus der zur rechten Hand befindlichen Korkscheibe die Nadel: K'' herausgezogen, und die Scheibe nunmehr unter Zuhilfenahme beider Hände drehend sowie nach Massgabe der gleichzeitig eintretenden Verkürzung der Abstände der Schnurenden fortschreitend bewegt, bis ihre relative Drehung in Bezug auf die fixe Scheibe:

$$\mp\left(1+\frac{\rho}{a}\right)\times 360° \text{ resp. } \mp\left(2+\frac{\rho}{a}\right)\times 360°$$

beträgt, wobei dem Nullpunkte: (0) der letzteren der Theilpunkt: $[\rho]$ der bewegten Scheibe als höchster Punkt correspondirt. Ihre so erhaltene Endlage wird schliesslich mit Hilfe ihres zugehörigen Holzprismas und der Nadel: K'' neuerdings fixirt, worauf alle weiteren, zur Construction der betreffenden Knotenverbindung nöthigen Operationen in derselben Reihenfolge wie bei Benützung des topologischen Rotationsapparates vorzunehmen sind.

[1] Die Figur enthält natürlich nur die vorderen Schlusstheile der Doppelkette, wobei die hinzugefügten Zahlen lediglich die Reihenfolge zu präcisiren haben, in welcher ein von der Zahl 1 ausgehender beweglicher Punkt die ganze Kette stetig durchlaufen kann. — Demselben Zwecke dienen die den schematischen Figuren 4, 5 und 6 beigegebenen Zahlen.

$$(1)\,[\rho+1];\quad (2)\,[\rho+2];\quad \ldots(a-1)\,[\rho-1];$$
$$(1)_1[\rho+1]_1;\quad (2)_1[\rho+2]_1;\quad \ldots(a-1)_1[\rho-1]_1$$

die in Frage stehende Verschlingung des Streifens direct zu gewinnen.

Gemäss meinen Erfahrungen lässt sich nun jede solche Verschlingung gleichfalls in ein System einfacher positiver oder negativer Knoten umformen, welche nach einem unveränderlichen Gesetze zu einem Ganzen verschlungen sind und daher nach Einführung zweier neuer Gattungsbegriffe: Positive und negative Knotenverschlingung r^{ter} Ordnung vollständig beschrieben werden können. Aber während die Windungszahlen: $w_1, w_2, w_3, \ldots$ jener Knoten, welche eine in Ringen erzeugbare Knotenverbindung zusammensetzen, entweder gleich oder nur um die Einheit von einander verschieden sind, zeigen die Knoten der aus ihr hervorgegangenen Knotenverschlingung neue Windungszahlen: $w'_1, w'_2, w'_3, \ldots$, deren Differenzen:

$$w'_2-w'_1,\ w'_3-w'_1,\ w'_3-w'_2, \ldots$$

vielfach die Einheit überschreitende Werthe besitzen. Infolge dessen lassen sich die Typengleichungen solcher Knotenverschlingungen nicht mehr als symbolische Producte mit je zwei Argumenten darstellen, so dass die Auffindung der hier geltenden empirischen Gesetze entsprechend der grösseren Complication der Beschreibung auch mehr Experimente als bei Knotenverbindungen erheischt.

In Hinblick hierauf liegt natürlich die Vermuthung nahe, dass ein mit einer derartigen Knotenverschlingung und einer einzigen Randcurve versehener, ringförmig geschlossener Streifen, längs seiner Mittellinie zerschnitten, noch verwickeltere Knotensysteme liefern müsse. Indessen lehrt die Erfahrung das Gegentheil, indem alle so erhaltenen Knotensysteme abermals in Knotenverschlingungen transformirbar sind, welche wir zur Unterscheidung von den zuerst construirten primären Knotenverschlingungen als secundäre bezeichnen wollen.

Die ihnen äquivalenten Verschlingungen werden wieder direct mittelst des topologischen Rotationsapparates erzeugt, wobei man jede der aufzuheftenden Papierscheiben mit zwei

weiteren concentrischen Kreisen von 2 Ctm. und 3·5 Ctm. Radius versieht und die einander correspondirenden Theilpunkte des neuen Kreispaares wie jene der früher beschriebenen Kreise numerirt. Das Einspannen der Schnüre und die Drehung des markirten Kurbelarmes erfolgen dann nach denselben Regeln wie bei primären Knotenverschlingungen, und werden schliesslich — unter $(p)_0$, $(p)_2$; $[p]_0$, $[p]_2$ die der Marke: p zugehörigen Enden auf dem grössten und kleinsten Kreise der verschiebbaren resp. drehbaren Scheibe verstanden — die Enden:

$$(0)_1[\rho]_0;\ (0)_2[\rho];\ (0)[\rho]_1;\ (0)_0[\rho]_2$$

nach dem Vorbilde von Fig. 4 (Taf. II), hingegen die übrigen Enden nach dem Schema:

$$\begin{array}{llll}
(1)_0[\rho+1]_0 & \dots & \dots & (a-1)_0[\rho-1]_0; \\
(1)\,[\rho+1] & \dots & \dots & (a-1)\,[\rho-1]; \\
(1)_1[\rho+1]_1 & \dots & \dots & (a-1)_1[\rho-1]_1; \\
(1)_2[\rho+1]_2 & \dots & \dots & (a-1)_2[\rho-1]_2
\end{array}$$

mit einander vereinigt.

Aus den secundären Knotenverschlingungen entspringen durch einen analogen Process tertiäre und aus den letzteren weiter quaternäre Knotenverschlingungen, bei deren Herstellung man jedoch gemäss der auf sechzehn steigenden Anzahl der concentrischen Kreise bereits Korkscheiben von 16 Ctm. Durchmesser[1] verwenden muss, indem sich der Halbmesser des kleinsten Kreises ohne bedeutende Erschwerung der ganzen Manipulation nicht unter 16 Mm., und die Radiendifferenz je zweier Nachbarkreise nicht unter 4 Mm. herabmindern lassen. Diese Scheiben werden dann mit je sechs, in einem Kreise von 1 Ctm. Radius æquidistant eingesenkten Nadeln derart auf den Korkscheiben der Messinghülsen befestigt, dass die Axen aller vier Scheiben in die geradlinige Verlängerung der Wellenaxe zu liegen kommen.

Was ferner die Vereinigung der Enden der eingespannten Schnüre anbelangt, so erfolgt dieselbe nach Ausführung der

[1] Die Höhe des Wellenlagers und der verschiebbaren Hülse über dem Niveau der Schlittenbahn des Apparates wurde von mir so gewählt, dass auch Scheiben von den angegebenen Dimensionen ohne Berührung der Röhren rotiren können.

erforderlichen Drehung des markirten Kurbelarmes speciell für die Enden (0) und $[\rho]$ bei tertiären Knotenverschlingungen nach dem Muster von Fig. 5 (Taf. II), bei quaternären nach jenem von Fig. 6 (Taf. II), während die übrigen einander correspondirenden Enden, welche insgesammt in, zur Verbindungslinie beider Scheibencentren parallelen Geraden liegen, ohne Überkreuzungen aneinander zu knüpfen sind.

Hiezu sei noch bemerkt, dass die quaternären Knotenverschlingungen zugleich die äusserste Grenze bezeichnen, bis zu welcher man experimentell vordringen kann, indem die Anzahl der eingespannten Schnüre hier das Sechzehnfache der jeweiligen Umlaufszahl beträgt, also beispielsweise bei der höchsten bisher von mir untersuchten Umlaufszahl: $u=5$ bereits auf achtzig wächst.

Nach Constatirung der angeführten Thatsachen mussten sich daher meine Bemühungen vor Allem darauf richten, durch eine sinngemässe mathematische Interpretation jener topologischen Erfahrungen an Stelle des Experimentes womöglich die Rechnung zu setzen und so die dem ersteren gesteckten Grenzen theoretisch überschreiten zu können. — Angesichts des Umstandes, dass bekanntlich[1] speciell die Windungszahlen: $w_1, w_2, w_3, \ldots$ durch sehr einfache arithmetische Relationen mit den, die betreffende Knotenverbindung erzeugenden Werthen von u und t verknüpft sind, forschte ich natürlich in erster Linie nach analogen Beziehungen für die Windungszahlen: $w_1', w_2', w_3', \ldots$; $w_1'', w_2'', w_3'', \ldots$ der primären und secundären Knotenverschlingungen und fand hiebei vorläufig auf inductivem Wege, dass die Windungszahlen: $w_1'', w_2'', w_3'', \ldots$ im Gegensatze zu $w_1', w_2', w_3', \ldots$ vollständig durch die in u und t von Fall zu Fall enthaltenen Primfactoren bestimmt werden.[2]

---

[1] Vergl. Erfahrungssätze I., S. 925.

[2] Da die analytische Präcisirung dieses Satzes, gemäss welchem sämmtlichen Primzahlen eine topologische Bedeutung zukommt, noch zahlreiche und langwierige Experimente erheischt, habe ich denselben zur Wahrung der Priorität bereits am 22. September 1886 in der mathematisch-astronomischen Section der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Berlin (vergl. Nr. 8 des Tageblattes der genannten Versammlung, p. 336) vorgetragen, wobei ich gleichfalls von der Herstel-

Dieses Ergebniss veranlasste mich, die Knotenverbindungen im Vereine mit den secundären und quaternären Knotenverschlingungen als Specialisirungen eines einzigen allgemeineren Gattungsbegriffes zu betrachten und demgemäss einstweilen nach Transformationen der secundären Knotenverschlingungen zu suchen, welche die Windungszahlen der in einander verschlungenen Knoten durch eine entsprechende Erhöhung der Anzahl der letzteren gleichfalls auf je zwei von einander verschiedene Werthe reduciren.

Die Ausführung der gewünschten Umformung[1] begründete ihrerseits die nachstehenden, für sämmtliche transformirte Knotenverschlingungen der genannten Kategorie giltigen empirischen Gesetze:

(I) Bestehen für die charakteristische Umlaufszahl und Drehungszahl der ursprünglichen Knotenverbindung — unter x eine ausschliesslich als positive ganze Zahl variable Grösse verstanden — allgemein die Gleichungen:

$$(\alpha)\ldots u = a,\ t = \mp(ax+\rho),$$

so lassen sich die Anordnung und Beschaffenheit der Knoten der secundären transformirten Knotenverschlingung für jeden zu a relativ primen Werth von ρ durch ein symbolisches Product von der Form:

$$P = (\pm)_{y+1}^{a_1}(\pm)_y^{a_2}(\pm)_{y+1}^{a_3}\cdots(\pm)_y^{a_{2n}}(\pm)_{y+1}^{a_{2n+1}} = \\ = V^{a_1}U^{a_2}V^{a_3}\ldots U^{a_{2n}}V^{a_{2n+1}}$$

wiedergeben, wobei das obere oder untere Zeichen gilt, je nachdem t negativ oder positiv ist, und die Symbole:

---

lung primärer und secundärer Knotenverschlingungen in ringförmig geschlossenen Streifen ausgegangen bin.

[1] Bemerkenswerth ist, dass hiebei auch die Summe der Windungszahlen sämmtlicher Knoten eine andere wird, also analoge Verhältnisse wie beispielsweise bei der Umformung eines Doppelknotens von dem Typus: $[(+)_a(+)_b]$ in eine Verschlingung von dem Typus: $[(+)_{a+1}(+)_{b+1}]$ eintreten. Dasselbe gilt von den in Verknüpfungen transformirbaren Verschlingungen, welche ich ebenfalls in meiner Abhandlung: Über jene Gebilde, welche aus kreuzförmigen Flächen durch paarweise Vereinigung ihrer Enden und gewisse in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen. (Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. LXXXIV. Bd., II. Abth. S. 237—257) vollständig charakterisirt habe.

$$(\beta)\ldots\ (\pm)_y^{a_r}=U^{a_r},\ (\pm)_{y+1}^{a_r}=V^{a_r}$$

jedesmal a_r unmittelbar aufeinanderfolgende einfache Knoten mit den Windungszahlen: y resp. $(y+1)$ anzeigen.

(II) Die durch die Reihenfolge und die jeweiligen Werthe der Exponenten: $a_1, a_2, a_3, \ldots a_{2n}, a_{2n+1}$ präcisirte Anordnung der einfachen Knoten bleibt bei constantem a und ρ für alle in Betracht kommenden Specialisirungen von x dieselbe, während y zugleich mit x veränderlich ist.

(III) Durchläuft ρ bei constantem a und beliebigem x die Reihe seiner Werthe von 1 bis $a-1$, so entspricht jeder neuen Specialisirung von ρ eine charakteristische Anordnung der einfachen Knoten, ohne dass hiebei die Anzahl der letzteren, d. h. die Summe aller Exponenten:

$$a_1+a_2+a_3+\ldots+a_{2n}+a_{2n+1}=S$$

irgend eine Änderung erleidet. Es erhält ferner das erste Glied dieser Summe, wenn man die Knoten der secundären transformirten Knotenverschlingung wie jene einer Knotenverbindung von rechts nach links zählt, stets mindestens den Werth: 1, während a_{2n+1} auch gleich Null werden, d. h. der letzte Knoten der Knotenverschlingung sowohl $(y+1)$ als y Windungen besitzen kann.

(IV) Alle den verschiedenen Specialisirungen von ρ zugeordneten symbolischen Producte zerfallen — unter m, c zwei den Bedingungen:

$$0\leqq m<n,\quad 1\leqq c\leqq a_{2m+1}$$

genügende Zahlen verstanden — in je zwei Factorengruppen, von welchen die erste:

$$(\gamma)\ldots\ P_1=V^{a_1}U^{a_2}V^{a_3}\ldots U^{a_{2m}}V^{c}$$

allen Producten gemeinsam ist, während die zweite:

$$(\delta)\ldots\ P_2=V^{a_{2m+1}-c}U^{a_{2m+2}}V^{a_{2m+3}}\ldots U^{a_{2n}}V^{a_{2n+1}}$$

zugleich mit ρ variable Exponenten aufweist und bei jeder Vertauschung von ρ mit $a-\rho$ in:

$$U^{a_{2m+1}-c}V^{a_{2m+2}}U^{a_{2m+3}}\ldots V^{a_{2n}}U^{a_{2n+1}}$$

übergeht.

Hienach erscheint die den Gleichungen (α) entsprechende secundäre transformirte Knotenverschlingung mit der, denselben Gleichungen zugeordneten Knotenverbindung insoferne formal verwandt, als der Typus: T der letzteren gemäss früheren Untersuchungen[1] allgemein die Darstellung:

$$(\varepsilon)\ldots\quad T = [(\pm)_x F\{(\pm)_x,\ (\pm)_{x+1}\}]$$

gestattet, wobei die Function: F gleichfalls ein symbolisches Product mit nur zwei Argumenten vorstellt, und die Indices x und $(x+1)$ wieder die Windungszahlen einfacher Knoten bestimmen.

Desgleichen bleiben die Reihenfolge und die Werthe der Exponenten dieses Productes wie in P bei constantem a und ρ für sämmtliche positiven ganzzahligen Specialisirungen von x unverändert, und ist auch die Anzahl aller die Knotenverbindung constituirenden Knoten für eine und dieselbe Umlaufszahl in demselben Sinne wie S constant.[2]

Anderseits wird der erste Factor in (ε) ausnahmslos durch das Argument mit kleinerem Index gebildet, während in der correspondirenden Typengleichung der secundären transformirten Knotenverschlingung:

$$(\zeta)\ldots\quad T^{(2)} = [P_1 P_2] = [(\pm)_{y+1} F^{(2)}\{(\pm)_y,\ (\pm)_{y+1}\}]$$

regelmässig das Argument mit höherem Index an erster Stelle steht. Endlich bleibt bei einer Vertauschung von ρ mit $a-\rho$ in (ζ) gemäss dem vierten Gesetze die ganze Knotengruppe: P_1, dagegen in (ε) nur der erste Knoten erhalten, indem sich T dann bekanntlich in:

$$[(\pm)_x F\{(\pm)_{x+1},\ (\pm)_x\}]$$

verwandelt, d. h. nach Entwicklung von F die beiden Argumente: $(\pm)_x$, $(\pm)_{x+1}$ der Typengleichung in allen auf den ersten Factor folgenden Factoren permutirt erscheinen.

Auf diese Art enthält das vierte Gesetz zugleich das hervorstechendste Merkmal der secundären transformirten Knotenverschlingungen, so dass meine nächsten Forschungen

[1] Vergl. Erfahrungssätze, II, S. 565—569.

[2] Vergl. Erfahrungssätze, I, S. 925, 926.

speciell die Beschaffenheit der verschiedenen stabilen Knotengruppen zum Gegenstande haben mussten.

Hiebei war die zur Bearbeitung der in Frage stehenden Gebilde nothwendige empirische Grundlage verhältnissmässig rasch zu gewinnen, da die jeder einzelnen Umlaufszahl zugehörige stabile Knotengruppe: P_1 kraft den Gesetzen (III) und (IV) durch Combination des betreffenden Werthes von u mit nur zwei Drehungszahlen:

$$t = -(u+1), \quad t = -(2u-1)$$

festgestellt werden konnte. Desto schwieriger gestaltete sich jedoch anfänglich die theoretische Verwerthung der erhaltenen speciellen Resultate, indem die für $\rho = 1$ und $\rho = u-1$ ableitbaren symbolischen Functionalgleichungen keine separate Bestimmung von P_1 sondern nur eine Darstellung des ganzen Knotensystems: P in recurrirender Form ermöglichen.[1]

Der letztere Umstand brachte mich zunächst auf den Gedanken, mit der Reihe der specifischen Exponenten von P_1: $a_1, a_2, a_3, \ldots a_{2m}, c$ als Argumenten eine von jenen Functionalgleichungen völlig unabhängige Function:

$$f(a_1, a_2, a_3, \ldots a_{2m}, c)$$

zu construiren, für deren analytische Charakteristik die wesentlichen topologischen Merkmale der Knotengruppe: P_1, wie folgt, verwerthet wurden:

(*A*) In Anbetracht der Thatsache, dass die Knoten jeder secundären transformirten Knotenverschlingung in unveränderlicher Reihenfolge nach einem gemeinsamen Gesetze zu einem Ganzen verschlungen sind, war die fragliche Function vor Allem als eine einwerthige Function ihrer veränderlichen Argumente zu definiren und ausserdem die Forderung zu erfüllen, dass die Form der Verknüpfung für beliebig viele Variable von deren Anzahl unabhängig bleibe.

(*B*) Zwei weitere Forderungen entsprangen den Gesetzen (III) und (IV), gemäss welchen eine durch Substitution eines neuen Werthes für ρ eintretende Vermehrung beziehungsweise Vermin-

[1] Bekanntlich erfolgt (vergl. Erfahrungssätze, II, S. 557—560) auch die Bestimmung jedes eine Knotenverbindung bildenden Knotensystems auf Grundlage derartiger Functionalgleichungen.

derung der Knoten mit y-Windungen zufolge der Unveränderlichkeit von S eine ebensolche Erniedrigung resp. Erhöhung der Anzahl der Knoten mit $(y+1)$ Windungen bedingt, ohne dass hiebei die Zusammensetzung der stabilen Knotengruppe irgendwie verändert wird. Da nämlich die jeweiligen Anzahlen der Knoten mit y und $(y+1)$ Windungen:

$$a_2+a_4+\ldots+a_{2n}=S',\ a_1+a_3+a_5+\ldots+a_{2n+1}=S''$$

in analytischer Hinsicht Summen von Exponenten bedeuten, deren Vergrösserung beziehungsweise Verkleinerung einen Multiplications- resp. Divisionsprocess anzeigt,[1] sind—unter s einstweilen eine als positive ganze Zahl veränderliche Grösse gedacht — jeder Vermehrung der Knoten mit y-Windungen in der Function: f Argumente von der Form:

$$\frac{a_1}{s},\ a_2 s,\ \frac{a_3}{s},\ldots a_{2m}s,\ \frac{c}{s},$$

dagegen jeder Verminderung der genannten Knoten Argumente von der Gestalt:

$$a_1 s,\ \frac{a_2}{s},\ a_3 s,\ldots\ \frac{a_{2m}}{s},\ cs$$

zuzuordnen, wonach die Erhaltung der ursprünglichen Verknüpfung der Argumente für alle in Betracht kommenden Werthe von s in den beiden Functionalgleichungen:

$$f\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \frac{a_3}{s},\ldots a_{2m}s, \frac{c}{s}\right)=\chi'(s)f(a_1, a_2,\ldots a_{2m}, c),$$

$$f\left(a_1 s, \frac{a_2}{s}, a_3 s,\ldots\frac{a_{2m}}{s}, cs\right)=\chi''(s)f(a_1, a_2,\ldots a_{2m}, c)$$

ihren analytischen Ausdruck findet.

[1] Da einerseits die Herstellung resp. Beseitigung einfacher Knoten ein Aufwinden resp. Abwinden ihrer längs einer gemeinsamen Basis angeordneten Umschlingungen erfordert, anderseits jede positive beziehungsweise negative Drehung des Radius vector: r eines beweglichen Punktes um irgend einen Winkel φ analytisch durch einen Übergang von r zu:

$$r(\cos\varphi+i\sin\varphi) \text{ beziehungsweise: } r:(\cos\varphi+i\sin\varphi)$$

ausdrückbar ist, tritt die hier adoptirte Auffassungsweise der jeweiligen Abänderungen von S' und S'' in eine allerdings rein formale Analogie zu längst bekannten Sätzen aus der Lehre von den complexen Grössen.

Dieselben enthalten in $\chi'(s)$, $\chi''(s)$ zwei neue unbekannte Functionen, werden jedoch nach Erweiterung der Variabilität der Grössen:

$$a_1, a_2, a_3, \ldots a_{2m}, c;\ s$$

auf die Gesammtheit der positiven Zahlen gleichbedeutend, indem die erste Functionalgleichung bei Vertauschung von s mit

$$\frac{1}{s} \text{ in: } f\left(a_1 s, \frac{a_2}{s}, a_3 s, \ldots \frac{a_{2m}}{s}, cs\right) = \chi'\left(\frac{1}{s}\right) f(a_1, a_2, \ldots a_{2m}, c)$$

übergeht, mithin für $\chi''(s)$ die Bedingung:

$$\chi''(s) = \chi'\left(\frac{1}{s}\right)$$

liefert, welche die zweite Functionalgleichung als eine nothwendige Folge der ersten erscheinen lässt.

Wir setzen nunmehr in der letzteren $a_1 = 1$ resp. $a_1 = s$, ferner in ihrer Transformation: $a_1 = 1$ und erhalten so nach Einschränkung der Anzahl der Variabeln auf das erste Argument die Relationen:

$$(\eta) \ldots f\left(\frac{1}{s}\right) = \chi'(s) f(1),\ f(1) = \chi'(s) f(s);\ f(s) = \chi'\left(\frac{1}{s}\right) f(1),$$

aus welchen durch die Substitution: $s = 1$ beziehungsweise durch Multiplication unmittelbar die Gleichungen:

$$(\vartheta) \ldots \chi'(1) = 1,\ \chi'(s)\chi'\left(\frac{1}{s}\right) = 1,\ f(s) f\left(\frac{1}{s}\right) = \{f(1)\}^2$$

resultiren. Beide Gleichungssysteme gewinnen ihre einfachste Gestalt, sobald wir den durch die Forderungen (A) und (B) völlig unbestimmt gelassenen Werth von $f(1)$ der ergänzenden Bedingung:

$$(\iota) \ldots f(1) = 1$$

unterwerfen, weil sich unter dieser Annahme auch die Werthe der Producte:

$$\chi'(s) f(s),\ f(s) f\left(\frac{1}{s}\right)$$

auf die Einheit reduciren. Die correspondirende speciellere Form der ersten Functionalgleichung ist dann folgende:

$$f(s) f\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \frac{a_3}{s}, \ldots a_{2m} s, \frac{c}{s}\right) = f(a_1, a_2, \ldots a_{2m}, c)$$

und lässt sich, wie wir im Anschlusse hieran zeigen werden, für beliebig viele Variable: $x_1, x_2, \ldots x_r$ durch die mit den Forderungen (A), $(\mathfrak{S})$ und (ι) im Einklange stehende Function:

$$(\varkappa)\ldots f(x_1, x_2, \ldots x_r) = \frac{1}{x_1^k + \dfrac{1}{x_2^k + \ddots + \dfrac{1}{x_r^k}}}$$

erfüllen, in welcher der sämmtlichen Argumenten gemeinsame Potenzexponent: k eine vorläufig noch unbestimmte ganze Zahl[1] repräsentirt.

Um die Richtigkeit dieser Behauptung mit Hilfe bekannter Sätze aus der Lehre von den Kettenbrüchen darthun zu können, ersetzen wir zunächst die Function f für jeden Werth von r durch den Quotienten zweier rationaler ganzer Functionen von $x_1, x_2, \ldots x_r$:

$$f_1(x_1, x_2, \ldots x_r), \quad f_2(x_1, x_2, \ldots x_r),$$

welcher Umformung die Gleichungen:

$$f_1(x_1) = 1, \quad f_2(x_1) = x_1^k; \quad f_1(x_1, x_2) = x_2^k, \quad f_2(x_1, x_2) = x_1^k x_2^k + 1;$$
$$f_1(x_1, x_2, x_3) = x_2^k x_3^k + 1, \quad f_2(x_1, x_2, x_3) = x_1^k x_2^k x_3^k + x_1^k + x_3^k$$
$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

entspringen, und verwandeln hierauf die letzteren nach Einführung der Substitutionen:

$$x_1 = \frac{a_1}{s}, \quad x_2 = a_2 s, \quad x_3 = \frac{a_3}{s}, \ldots$$

in Beziehungen zwischen gleichen Functionen der beiden Gruppen von Variabeln:

$$\frac{a_1}{s}, a_2 s, \frac{a_3}{s}, \ldots \text{ und: } a_1, a_2, a_3, \ldots.$$

Es ergeben sich so fast ohne jede Rechnung die einfachen Functionalgleichungen:

$$f_1\left(\frac{a_1}{s}\right) = 1 = f_1(a_1), \quad f_2\left(\frac{a_1}{s}\right) = \frac{a_1^k}{s^k} = s^{-k} f_2(a_1);$$

$$f_1\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s\right) = s^k f_1(a_1, a_2), \quad f_2\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s\right) = f_2(a_1, a_2);$$

[1] Diese Einschränkung wird lediglich durch die Forderung bedingt, dass die Function: f einwerthig bleiben muss.

$$f_1\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \frac{a_3}{s}\right) = f_1(a_1, a_2, a_3), \quad f_2\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \frac{a_3}{s}\right) = s^{-k} f_2(a_1, a_2, a_3);$$

....

deren Verallgemeinerung — unter q irgend eine positive ganze Zahl verstanden — die weiteren Relationen:

$$f_1\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots \frac{a_{2q-1}}{s}\right) = f_1(a_1, a_2, \ldots a_{2q-1}),$$

$$f_1\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots a_{2q} s\right) = s^k f_1(a_1, a_2, \ldots a_{2q});$$

$$f_2\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots \frac{a_{2q-1}}{s}\right) = s^{-k} f_2(a_1, a_2, \ldots a_{2q-1}),$$

$$f_2\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots a_{2q} s\right) = f_2(a_1, a_2, \ldots a_{2q})$$

als unvollständige Inductionsschlüsse liefert. Ihre Giltigkeit für jeden Werth von q wird am leichtesten auf Grundlage der keines Commentares bedürftigen Beziehungen:

$$f_1(x_1, \ldots x_p) = x_p^k f_1(x_1, \ldots x_{p-1}) + f_1(x_1, \ldots x_{p-2}),$$
$$f_2(x_1, \ldots x_p) = x_p^k f_2(x_1, \ldots x_{p-1}) + f_2(x_1, \ldots x_{p-2})$$

erkannt, zu welchem Zwecke $x_1, x_2, x_3, \ldots$ wieder durch die vorigen Substitutionen, ferner die rechter Hand stehenden Functionen mittelst der einstweilen als Hypothesen zugelassenen Formeln durch gleiche Functionen von $a_1, a_2, a_3, \ldots$ auszudrücken sind. Da nämlich hiebei nach Benützung der Relationen:

$$a_p^k f_1(a_1, \ldots a_{p-1}) + f_1(a_1, \ldots a_{p-2}) = f_1(a_1, \ldots a_p)$$
$$a_p^k f_2(a_1, \ldots a_{p-1}) + f_2(a_1, \ldots a_{p-2}) = f_2(a_1, \ldots a_p)$$

sowohl für $p = 2q-1$ als auch für $p = 2q$ mit jenem hypothetischen Formelsysteme übereinstimmende Endgleichungen erhalten werden, besteht dasselbe jedenfalls für p-Argumente, wenn es für $(p-2)$ und $(p-1)$ Argumente zutrifft; es gilt also allgemein, nachdem seine Richtigkeit für ein und zwei Argumente festgestellt worden ist.

Die Anwendung des gewonnenen Formelsystems auf die mit $(2m+1)$ Argumenten versehene Function:

$$f\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots a_{2m} s, \frac{c}{s}\right) = f_1\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots a_{2m} s, \frac{c}{s}\right) : f_2\left(\frac{a_1}{s}, a_2 s, \ldots a_{2m} s, \frac{c}{s}\right)$$

reducirt dieselbe nunmehr auf den Quotienten:

$$\frac{f_1(a_1, a_2, \ldots a_{2m}, c)}{s^{-k} f_2(a_1, a_2, \ldots a_{2m}, c)} = \frac{f(a_1, a_2, \ldots a_{2m}, c)}{s^{-k}},$$

womit die vorgelegte Functionalgleichung, da s^{-k} kraft der Definition (x) mit $f(s)$ zusammenfällt, in der That vollständig verificirt ist.

Es kann jetzt noch mit Rücksicht darauf, dass die stabile Knotengruppe: P_1 speciell der Umlaufszahl: a zukommt, die Forderung erhoben werden, den jeweiligen Werth der Function: f durch passende Wahl ihrer bisher unbestimmt gebliebenen Constanten: k zugleich zu einer Function der jeweiligen Umlaufszahl: u zu machen.

Da jedoch diese Forderung nicht mehr die Exponenten: a_1, a_2, a_3, ... als solche sondern von Fall zu Fall gegebene Specialwerthe derselben betrifft, ist eine Entscheidung hierüber nur auf Grundlage der, den aufeinanderfolgenden Specialisirungen von u entsprechenden numerischen Werthe von a_1, a_2, a_3, ... möglich. — Ihre Untersuchung lehrt nun, dass der jeweilige Werth von f lediglich für $k=1$ in eine directe Beziehung zur Umlaufszahl tritt,[1] und vermittelt auf solche Art ein neues, für die in Betracht gezogenen Specialisirungen von P_1 ausnahmslos giltiges Gesetz:

(V) Bei allen secundären transformirten Knotenverschlingungen von gemeinsamer Umlaufszahl: $u = a$ liefert die Verwandlung des aus den charakteristischen Exponenten: $a_1, a_2, \ldots a_{2m}, c$ ihrer stabilen Knotengruppe gebildeten Kettenbruches:

$$(1) \ldots K = \frac{1}{a_1 + \cdot \cdot \cdot + \dfrac{1}{a_{2m} + \dfrac{1}{c}}}$$

in einen gemeinen Bruch den Nenner: a oder $a-1$, je nachdem die betreffende Umlaufszahl ungerade oder gerade ist.

[1] Für $k=0$ wird unter der Annahme: $r=1$ die Function f für beliebige endliche Werthe ihres Argumentes gleich 1, so dass diese Specialisi-

Dieses Gesetz bringt gewisse Verbindungen der Exponenten des symbolischen Productes P_1 in einen rein arithmetischen Zusammenhang mit dem jeweiligen numerischen Werthe der Umlaufszahl und führt daher auf die Vermuthung, dass jenes Product selbst eine für alle empirischen Werthe seiner Exponenten in gleicher Weise geltende arithmetische Deutung zulasse. Um aber die verschiedenen Specialisirungen von P_1 überhaupt durch Zahlen interpretiren zu können, müssen die letzteren gleichfalls in symbolische Producte mit je zwei Argumenten transformirt, also in der Symbolik des dyadischen Zahlensystems[1] dargestellt werden.

Hiebei kommen, da der erste und letzte Factor von P_1 gemäss den für c im vierten Gesetze angegebenen Grenzbedingungen stets mit einander übereinstimmen, nur ungerade Zahlen in Betracht, d. h. alle auf P_1 beziehbaren dyadischen Ausdrücke sind Polynome von der Gestalt:

---

rung von k allen Knotenverbindungen zugeordnet werden kann, deren stabile Knotengruppe sich auf den ersten Knoten reducirt.

[1] Über den Nutzen dieses Zahlensystems, welches in Europa zuerst 1670 von J. Caramuel, Bischof von Campagna und Satriano, in seiner „Mathesis biceps, vetus et nova" discutirt worden ist, hat sich bereits Leibniz in einer Nachschrift zum dritten an Prof. J. Hermann gerichteten Briefe (vergl. den 1768 zu Genf erschienenen III. Bd. der von L. Dutens veranstalteten Gesammtausgabe der Werke von Leibniz, S. 515) wie folgt, geäussert: „Ex hac scribendi ratione statim constat, quod alicubi per ambages demonstravit *Schotenius*, et norunt Examinatores monetarum paucis ponderibus progressionis geometricæ duplæ multa ponderari posse. Cæterum usus hujus scribendi rationis non esse debet in populari computo, sed Numerorum arcanis eruendis. Habet enim id præclarum hæc expressio, quod cum sit simplicissima, statim miras exhibet connexiones, dum series omnes numericæ ordinatim procedunt."

In seiner 1703 publicirten „Explication de l'Arithmétique binaire" (l. c. S. 392, 393) gibt Leibniz ferner die nachstehenden merkwürdigen historischen Aufschlüsse: „Ce qu'il y a de surprenant dans ce calcul, c'est que cette Arithmétique par 0 et 1 se trouve contenir le mystère des lignes d'un ancien Roi et Philosophe nommé *Fohy*, qu'on croit avoir vécu il y a plus de quatre mille ans, et que les Chinois regardent comme le Fondateur de leur Empire et de leurs sciences. Il y a plusieurs figures linéaires qu'on lui attribue, elles reviennent toutes à cette Arithmétique; mais il suffit de mettre ici *la Figure de huit Cova* comme on l'appelle, qui passe pour fondamentale, et d'y joindre l'explication qui est manifeste, pourvû qu'on remarque pre-

$$(2)\ldots\ \varepsilon_1(2^{p-1})+\varepsilon_2(2^{p-2})+\ldots+\varepsilon_{p-1}(2)+1,$$

deren Coëfficienten: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_{p-1}$ auf die beiden Werthe: 0 und 1 beschränkt bleiben, während der Exponent: p jede beliebige positive ganze Zahl vorstellen kann. Ersetzen wir nunmehr in der mit (2) gleichbedeutenden dyadischen Zahl:

$$D = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_{p-1} 1$$

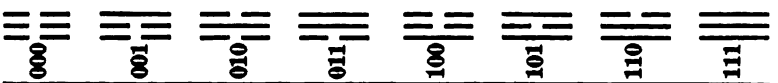
jede aus gleichen Ziffern bestehende Coëfficientengruppe durch eine einzige Ziffer derselben Art mit einem deren Anzahl präcisirenden Exponenten, so wird D unmittelbar in ein dyadisches Product von der Form:

$$(3)\ldots\ D = 1^{c_1} 0^{c_2} 1^{c_3} \ldots 0^{c_{2q-2}} 1^{c_{2q-1}}$$

umgewandelt, dessen Specialisirungen für $q = 1, 2, 3, \ldots r \ldots$ eine diesen Substitutionen correspondirende Eintheilung aller

---

mièrement qu'une ligne entière ——— signifie l'unité ou 1, et secondement qu'une ligne brisée — — signifie le zero ou 0.



0	1	10	11	100	101	110	111
0	1	2	3	4	5	6	7

Les Chinois ont perdu la signification des *Cova* ou Linéations de *Fohy*, peut être depuis plus d'un millenaire d'années; et ils ont fait des Commentaires là dessus, où ils ont cherché je ne sçai quels sens éloignés. De sorte qu'il a fallu que la vraie explication leur vint maintenant des Européens; voici comment: Il n'y a guères plus de deux ans que j'envoyai au R. P. *Bouvet* Jésuite François célèbre, qui demeure à Pekin, ma manière de compter par 0 et 1; et il n'en fallut pas davantage pour lui faire reconnoitre que c'est la clef des figures de *Fohy*. Ainsi m'écrivant le 14 Novembre 1701, il m'a envoyé la grande figure de ce Prince Philosophe qui va à 64, et ne laisse plus lieu de douter de la vérité de notre interprétation; de sorte qu'on peut dire que ce Père a déchiffré l'énigme de *Fohy*, à l'aide de ce que je lui avois communiqué. Et comme ces figures sont peut-être le plus ancien monument de science qui soit au monde, cette restitution de leur sens, après un si grand intervalle de tems, paroitra d'autant plus curieuse."

Schliesslich sei noch erwähnt, dass F. Brander 1770 die erste gemeinfassliche dyadische Arithmetik unter dem Titel: „Die Kunst nur mit zwey Zahlen in allen vorkommenden Fällen sicher und leicht zu rechnen" zu Augsburg veröffentlicht hat.

ungeraden Zahlen in solche erster, zweiter, dritter, ...r^{ter}...Ordnung begründen.

Die gewählte Classification findet ihre mathematische Formulirung nach Einführung der generellen Abkürzung:

$$(4)\ldots\quad c_k + c_{k+1} + c_{k+2} + \ldots + c_{2r-1} = s_k$$

in dem Gleichungssysteme: [1]

$$(\lambda)\ldots\begin{cases} D_1 = 1^{c_1} = 2^{c_1-1} + 2^{c_1-2} + \ldots + 2 + 1 = 2^{c_1} - 1 \\ D_2 = 1^{c_1} 0^{c_2} 1^{c_3} = 2^{c_1+c_2+c_3} - 2^{c_2+c_3} + 2^{c_3} - 1, \\ \quad\ldots\ldots \qquad\qquad \ldots\ldots \qquad\qquad \ldots\ldots \\ D_r = 1^{c_1} 0^{c_2} 1^{c_3} \ldots 0^{c_{2r-2}} 1^{c_{2r-1}} = \\ = 2^{s_1} - 2^{s_2} + 2^{s_3} - \ldots + 2^{s_{2r-1}} - 1, \\ \quad\ldots\ldots \qquad\qquad \ldots\ldots \qquad\qquad \ldots\ldots \end{cases}$$

und erweist sich zunächst namentlich dadurch als nützlich, dass sich kraft der Definition von D_r allgemein die ungeraden Zahlen $(r+1)^{\text{ter}}$ Ordnung mit jenen r^{ter} Ordnung durch eine einfache Relation verknüpfen lassen, mithin vollständige Inductionen von D_r auf D_{r+1} möglich werden.

Da nämlich der aus D_r für D_{r+1} resultirende Ausdruck:

$$2^{c_1+\ldots+c_{2r+1}} - 2^{c_2+\ldots+c_{2r+1}} + 2^{c_3+\ldots+c_{2r+1}} - \ldots$$
$$+ 2^{c_{2r-1}+c_{2r}+c_{2r+1}} - 2^{c_{2r}+c_{2r+1}} + 2^{c_{2r+1}} - 1$$

offenbar mit dem folgenden:

$$2^{c_{2r}+c_{2r+1}}(2^{s_1} - 2^{s_2} + \ldots + 2^{s_{2r-1}} - 1) + 2^{c_{2r}+1} - 1$$

identisch ist, besteht zwischen D_{r+1} und D_r die Beziehung:

$$(5)\ldots\quad D_{r+1} = 2^{c_{2r}+c_{2r+1}} D_r + 2^{c_{2r+1}} - 1.$$

---

[1] Im Anschlusse hieran zerfallen auch sämmtliche gerade Zahlen in solche der 1ten, 2ten,...r^{ten}...Ordnung mit den Definitionsgleichungen:

$$\bar{D}_1 = 1^{c_1} 0^{c_2} = 2^{c_2} D_1, \quad \bar{D}_2 = 1^{c_1} 0^{c_2} 1^{c_3} 0^{c_4} = 2^{c_4} D_2,$$
$$\ldots \bar{D}_r = 1^{c_1} 0^{c_2} \ldots 1^{c_{2r-1}} 0^{c_{2r}} = 2^{c_{2r}} D_r \ldots,$$

wonach die geraden Zahlen $(r+1)^{\text{ter}}$ Ordnung: $\bar{D}_{r+1}$ mit jenen r^{ter} Ordnung allgemein durch die Relation:

$$\bar{D}_{r+1} = 2^{c_{2r}+2}\{2^{c_{2r}+1}(\bar{D}_r + 1) - 1\}$$

zusammenhängen, deren Verwerthungsweise jener von (5) entspricht.

Nach diesen vorläufigen Bemerkungen über die theoretische Brauchbarkeit des dyadischen Productes (3) wenden wir uns der Frage zu, welche ungeraden Zahlen dasselbe nach Einführung der Substitutionen:

$$c_1 = a_1,\ c_2 = a_2, \ldots c_{2q-2} = a_{2m},\ c_{2q-1} = c$$

von Fall zu Fall bestimmt, wobei im Anschlusse an unser empirisches Schema der Knotenverbindungen [1] alle stabilen Knotengruppen mit weniger als sechzehn einfachen Knoten zu untersuchen waren.

Die erhaltenen Resultate wurden in der nun folgenden Tabelle zusammengestellt, welche, da den Specialisirungen: $u=1$, $u=2$ bekanntlich noch keine Knotenverbindungen, sondern lauter knotenfreie Gebilde beziehungsweise einfache Knoten entsprechen, mit der Umlaufszahl: 3 beginnt. Ausserdem erschien es zweckmässig, die den geraden Specialwerthen von u zugeordneten Exponenten und Zahlen: Z'' der Kürze wegen unmittelbar neben die Exponenten und Zahlen: Z' der vorhergehenden ungeraden Specialwerthe von u: N zu setzen, indem die Verwandlung der aus beiden Exponentengruppen gebildeten Kettenbrüche in gemeine Brüche für N und $N+1$ zwar verschiedene Zähler: N', N'' aber gemäss dem fünften Gesetze einen und denselben Nenner: N liefert.

Um ferner eine möglichst deutliche Gliederung der verschiedenen Exponentengruppen zu erzielen, wurde der Exponent: 1 regelmässig durch einen Punkt markirt, bei welcher Symbolik selbstverständlicher Weise die Trennungszeichen zwischen je zwei Einsern entfallen konnten. — Aus zahlentheoretischen Gründen wurden schliesslich auch alle bis zur Umlaufszahl: 620 vorkommenden sechzehnstelligen Knotengruppen in die Tabelle aufgenommen, wodurch sich übrigens der Umfang der letzteren nur um zwei Zeilen mit den Zahlen: $N = 525$ und: $N = 533$ erweiterte.[2]

---

[1] Vergl. Erfahrungssätze I, S. 921—923.

[2] Ausser den Umlaufszahlen: 525, 526; 533, 534 besitzen bis incl. 620 noch 17 Umlaufszahlen und zwar: 190, 376, 454, 483, 519, 529, 532, 536, 544, 549, 551, 553, 568, 585, 589, 592, 609 — sechzehnstellige stabile Knotengruppen.

N	Expon.	N'	Z'	Expon.	N''	Z''	N	Expon.	N'	Z'	Expon.	N''	Z''	N	Expon.	N'	Z'	Expon.	N''	Z''
3	●●●	2	5	3	1	7	51	●2●●●3●	37	593	●●4●●●●	28	757	99	●2, 2,2,2●●	70	1229	●2●4, 5	73	4639
5	●●2	3	11	2●●	2	13	53	●3, 2, 2, 2	41	563	●●3, 3, 2	30	739	101	●●●2●2, 3	64	1319	●●3, 2●●2	57	1483
7	●●3	4	23	●2, 2	5	19	55	●3●●2●●	43	557	●8, 6	49	16447	103	●●●3●●●●●	66	1301	2●●●3●2	39	1723
9	●●4	5	47	4●●	2	61	57	4, 2●●2	13	971	●4●2, 3	47	1063	105	●2●●●●●2●	76	1193	●●2, ●●2, 3	61	1447
11	●●●2●	7	41	●2●●●	8	37	59	2●●3, 3	23	839	●●2●3●●	34	733	107	●●●●●●3●●	66	1373	2, 3●●●●2	47	1579
13	2●●●●	5	53	●●●●2	8	43	61	●2, 2●●2●	43	617	●2●●2, 2●	44	601	109	●●2, 2●2, 2	64	1427	●●●2●●●2●	69	1321
15	●●7	8	383	●2●2●	11	73	63	3●2, 2, 2	17	947	2, 2, 2●3	26	823	111	2, 2,2,2●●●	46	1637	2●2, 2, 2●●	41	1741
17	●●2, 2●	10	89	2, 2, 3	7	103	65	●2●●●●3	47	599	●2, 2, 2●●●	46	613	113	●2●3, 3●●	83	2333	●2●●●4, 2	82	2371
19	●●●2, 2	12	83	2●2●●	7	109	67	●2●2●●2	49	587	●4●●2●●	55	1069	115	3●●2, 6	32	7487	●2, 2●●●●●●	81	1237
21	2●●●2	8	107	●4, 4	17	271	69	2, 2●●●2●	29	809	●●2●●●3	40	727	117	●2, 2, 3●2●	83	2441	2, 2●●2●2	49	1627
23	3, 3, 2	7	227	●3●●2	18	139	71	●●●2●2, 2	45	659	●2, 2●●●2	50	619	119	2, 2●●●2, 2	50	1619	●●●●2, 2●●●	73	1381
25	2, 3●●●	11	197	●2●●3	18	151	73	2, 3●●4	32	1583	●3●●3●●	57	1117	121	●2●●3●3	87	2423	●●2, 2●●●●●	71	1429
27	●●●2, 3	17	167	3, 2●●●	8	229	75	2, 2, 2●●●●	31	821	●●●●2, 2, 2	46	691	123	●●●●●●●●3	76	1367	2, 2●2●3●	52	3217
29	●2●●●●●	21	149	4●5	6	991	77	2, 3●3, 2	34	1571	3, 2●6●	23	7297	125	2, 2●3●2●	53	3209	●●●●4, 2, 2	76	2803
31	●●●●2●●	19	173	●●2●●●●	18	181	79	●●●●●2●●●	49	677	●●●2●●●●●	50	661	127	●2●2●3, 2	93	2339	●3●2, 2●2	100	2203
33	2, 2●3●	14	401	●2, 3, 2●	23	313	81	●5, 4, 2●	68	4217	2, 2●●●●2	34	811	129	●●3, 3, 2●●	73	2957	2, 3, 3, 2, 2	56	3187
35	●●5, 2●	19	761	●3, 2●2	27	283	83	3●3, 2, 2	22	1907	3●●●●3●	23	1873	131	●●2●●●●●2	76	1451	2, 2●●●●●●●	55	1621
37	●2, 2●3	26	311	●3●●●●●	29	277	85	●2●2, 3●●	62	1181	●●5●●2●	46	3049	133	●●3, 2,2,2●	75	2969	●●●●●●4●●	82	2749
39	2●3●2	14	443	2, 3, 2●●	17	397	87	●2●3●●2	64	1163	●●●2●●4	55	1327	135	4, 4●●3	32	7703	2, 2, 2, 3, 3	56	3271
41	●2●2●●●	30	293	●2,2,2,2	29	307	89	●●●●●●●●2	55	683	2●●●●●●●●	34	853	137	4●2●●●2	29	3947	●3, 2, 2●●2	106	2251
43	3●●2, 2	12	467	●3●3, 2	34	547	91	●2●●●3, 2	66	1187	3, 2●2, 3	27	1831	139	●3●●●2●●●	109	2213	●2, 2●●3, 2	98	2467
45	●●●4, 3	29	647	●●●●●4●	28	673	93	●●3●2●2	52	1499	2, 2, 4, 3●	38	3313	141	2, 2●●3, 2●	59	3257	●●●●3, 2, 3	86	2791
47	2●3, 3●	17	881	●3, 3●2	36	571	95	●2, 3●●●2	66	1259	●4●●2, 2●	78	2137	143	●●2●●●●3●	83	2897	●3●●●●2●●	112	2221
49	●●●●2●2	30	347	●●●2●●2	31	331	97	●3●●●●●●	76	1109	●2●2●2, 2	71	1171	145	●2●2●●5	106	4703	2●3●2●2	52	3547

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
147	003, 202, 2	83	2963	2, 3, 20200	64	3181
149	200002, 4	57	3407	020002020	108	2377
151	002, 3, 202	89	2843	0000302000	92	2797
153	000202020	97	2633	020202000	112	2341
155	202003, 2	57	3491	2, 300202	68	3163
157	02, 2, 2, 202	111	2459	2, 402020	71	6217
159	0200002, 20	115	2393	02, 2000020	112	2473
161	002, 300000	95	2837	2, 2, 30002	66	3307
163	0202, 20000	119	2357	0004, 302	105	5179
165	0000202, 20	101	2777	3002, 202	46	3739
167	020002, 200	121	2381	002, 200020	98	2857
169	02, 2000200	119	2477	040002000	139	4261
171	020003, 4	124	4751	000002,2,20	106	2713
173	03, 2, 3, 200	134	4493	00202, 2000	100	2917
175	302000000	47	3797	020200002	128	2347
177	030300000	140	4373	000200003	112	2647
179	020020002	129	2411	200020020	68	3433
181	002000003	105	2903	0203, 203	133	4663
183	020203, 3	134	4679	04, 4, 2000	148	8677
185	2, 2, 3, 3, 3	76	6599	002, 3, 3, 20	109	5689
187	2, 20200000	79	3221	00000202, 2	116	2707
189	02, 2, 3,2,20	134	4889	07, 40000	166	33013
191	000000005	118	5471	2, 20020000	80	3253
193	020300020	142	4649	03, 2002, 3	149	4519
195	02, 3, 3002	136	5003	002000400	113	5821
197	030020020	154	4457	200303, 2	77	6691
199	000000000020	123	2729	020000000000	144	2389
201	002, 2024	118	5711	002, 400000	119	5653
203	030200200	160	4397	0300002, 20	159	4441
205	03, 302, 30	157	9137	0002, 3, 3, 2	129	5347
207	003000300	116	5981	202000002	76	3499
209	000000200000	129	2741	2, 3, 202, 20	91	6361
211	202, 2004	78	6959	02, 3, 202, 2	147	5011
213	0200003, 20	154	4793	002005, 3	124	11527
215	03, 2002000	166	4517	00000004, 2	133	5443
217	203002, 3	78	7079	020000004	157	4783
219	02, 202, 2, 3	154	4967	02, 2, 202, 3	155	4903
221	20002, 2, 4	84	6863	2, 3, 3, 4, 2	96	12739
223	2, 30002, 3	98	6311	02, 2000300	157	4957
225	2, 3, 20003	98	6359	0202, 403	164	9463
227	02, 2002020	160	4937	020300002	167	4651
229	00203, 2000	132	5861	02, 2020020	161	4969
231	002000004	134	5807	2, 20000030	97	6481
233	2000000000000	89	3413	0000000000002	144	2731
235	00003003	146	5399	30202, 2, 2	63	7603
237	2, 3002, 2, 2	104	6323	000020302	145	5563
239	02, 2020200	168	4973	2, 2, 2, 2,2,20	99	6553
241	03, 2000002	186	4523	0003, 2, 200	147	5581

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''	N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
243	●●●2●2, 2, 2●	154	5273	2, 2●3●●●●●	103	6421	291	2●2●●3, 4	107	13967	●●●●2●4●2	178	11131
245	●●●●●●5●2	151	11003	2, 2●●●3●●●	103	6469	293	●●2●●●●●●2●	170	5801	3●●●●●●2, 2	81	7507
247	3●●●2●●2●	68	7529	●2●●●2●●3	179	4759	295	2●2●2●●●2	108	7019	●●●●●2●2●●●	183	5413
249	3, 3●●●●●●●	76	7253	2●●●●●3, 2●	95	6841	297	●2●●●●●4, 2	215	9539	●2●●2●2, 3●	214	9649
251	2, 2, 2, 2●●3	104	6551	●2●●2, 2, 2●●	181	4813	299	●2●●3●2, 2●	215	9689	●●●●2●2●●●●	183	5557
253	●●●2●●2●3	160	5303	●2, 2, 2●2●●	179	4909	301	●●●●●3●●4	187	10799	2●●●●●●2, 3	115	6823
255	2, 3●●●●2●●	112	6317	●●●3, 2●●●2	163	5227	303	2●●●●2●2, 2	116	6803	●5●●2, 2●●●	257	16741
257	●2●2●●●2, 2	188	4691	●2, 2●●●●●3	181	4951	305	2, 2●●●●2●2	128	6491	●3, 2, 2●●●2●	236	9001
259	●2, 2, 2, 4●2	183	9851	2●●3, 2●●●●	101	6709	307	●●2●●●2●●●●	178	5813	●●●3, 3●2●●	196	10477
261	4, 2, 2●3●●	59	15581	●3, 3●●2, 3	200	9127	309	●3, 2, 2, 2, 2, 2	239	9011	●3●●●●2●3	242	8887
263	●●2, 2, 2●2●●	154	5741	●●●●●2, 2●3	163	5431	311	●●●2, 2●●●●●●	196	5333	●3, 2●●●2, 2●	240	9049
265	●●2●●2●●3	154	5783	●●2●2●2●2	153	5851	313	●2●●●3, 2, 2●	227	9497	2●●2, 2●●●2	121	6763
267	2●2●●●2, 2●	98	7001	3, 2●●●2●●●	79	7333	315	●●4●●2●●2	173	12107	3, 2, 2●3●2	92	14779
269	2●●2, 2●●2●	104	6761	●●●●2, 2●●3	165	5527	317	●●2, 2●●●●●●●	186	5717	2, 2, 2●●●●●2	131	6571
271	●2●●●●2, 2, 2	196	4787	●2, 3●3, 2, 2	188	10099	319	●2●2, 2, 3●●●	233	9413	2●2, 2●2, 4	118	13903
273	2●2●2, 2●●●	100	7013	2●2, 2●2●●●	101	6949	321	●●●2●●2●4	203	10607	2, 3, 2, 2,2,2●	140	12697
275	●●●●●4, 3●●	171	10781	●4●●●●2●2	226	8539	323	●3, 2, 2●4, 2	250	17987	2, 3●●●3●●●	142	12613
277	●●2●2●●2, 2	160	5843	●●●●●●2, 2, 3	171	5479	325	●●2●●3, 3●●	189	11549	●3●●2●2●2	254	8923
279	●●●●●2●●5	173	10847	●●●2, 2, 3, 4	176	10639	327	●●●3, 2●2, 2●	209	10457	3, 2, 3●4●●	95	29629
281	2, 2, 2●2●●●●	116	6581	2●●2●2, 2●●	109	6733	329	●●●3●2●●3	211	10391	2●2, 3, 2●3	122	13879
283	●3●●3, 2●●●	221	8933	●●●●●●●2●2●	175	5449	331	●●●●2, 2, 2, 3●	203	11057	●3,2,2,2,●●●●	256	9013
285	●●●2, 4●2●●	179	10733	●2, 2, 3, 3●2	202	9787	333	●2●●●●●2, 4	241	9551	2●4●●●●●2	118	14251
287	●●●●●2●●●2●	178	5417	●●●2, 2, 2●●2	181	5323	335	●2●●●3●2, 2	243	9491	2●2●●●●●●●●	123	6997
289	3●●●●2●●2	80	7499	●2●●●●2●●●●	209	4789	337	●●●●●●2●●●2	208	5483	●●●●●2●●●●2	209	5419

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''	N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
339	3, 3, 2, 3, 20	260	18233	002, 3002, 20	200	11353	387	002, 200203	227	11447	202000302	142	14011
341	02, 3002, 200	237	10061	02002, 3, 200	246	9613	389	2, 2002, 2020	163	13001	040200202	321	16987
343	04, 3000020	278	17321	2000000200	131	6829	391	202, 3, 20000	145	13877	02002, 202, 2	282	9619
345	00302, 2, 200	193	11981	03, 2020002	266	9067	393	0202, 2, 2002	287	9419	2, 202002, 20	166	12889
347	0203, 20002	255	9323	02, 2, 3, 20000	246	9781	395	200200302	153	13499	002, 300400	233	22717
349	02, 3, 2, 20000	243	10037	2, 2003020	146	13033	397	02, 2, 202002	281	9803	000002, 3, 2, 2	246	10867
351	00002002, 4	215	11087	4, 20020000	80	15541	399	020202, 400	292	18749	20303, 3, 2	143	28387
353	02, 3020002	245	10091	0002, 30003	222	10711	401	030000303	314	17783	02, 202, 2002	282	9931
355	02, 2, 2, 20020	251	9833	03, 200002, 2	274	9043	403	000200003000	255	10589	02, 2002, 202	284	9883
357	2020003, 20	131	14009	00020003, 3	226	10567	405	2, 4, 2, 3002	182	24971	2, 30002002	178	12619
359	00003, 2003	219	11159	02, 2, 2002, 20	254	9817	407	002, 20202, 2	239	11411	02, 2, 20002, 2	288	9811
361	0200003, 2, 2	261	9587	00203002, 2	208	11731	409	3, 20002, 200	121	14669	02, 20002, 2, 2	288	9907
363	0202, 20003	265	9431	003, 20202	232	10459	411	2000000030	157	13649	004, 300200	227	24109
365	2, 3, 2000020	159	12713	003, 200003	206	11863	413	000002, 3000	255	10949	020202000	302	9397
367	02, 300002, 2	255	10067	0202, 2, 2, 200	268	9421	415	0002, 3000000	261	10709	00002020020	254	11113
369	200200004	143	13487	0202, 4, 2, 3	269	18919	417	2, 20000203	175	12983	00200002020	242	11593
371	2005002000	146	26669	02003, 4000	267	19333	419	000200020020	265	10601	00202000020	242	11689
373	020202, 202	273	9371	2, 203, 20000	158	12853	421	00040202, 2	272	20627	03030002, 2	333	17491
375	3000300002	103	15083	0006, 30000	244	41077	423	03, 203, 2000	326	18149	004, 2, 20020	233	24169
377	2000000000002	144	6827	3, 20202000	112	14629	425	2002, 4, 3, 2	164	27107	0002, 2, 2, 202	268	10651
379	0000300002020	231	11177	02, 2, 2,2,2000	268	9829	427	000303003	274	20759	00000002, 300	264	10909
381	003, 200202	215	11867	20000300003	146	13591	429	00020204, 2	272	21059	002, 2, 30030	251	22993
383	2, 20003, 200	161	12941	00000302000	238	10789	431	02, 202000000	303	9941	02002, 4, 200	311	19213
385	04, 2, 202000	314	17189	5, 2, 20202	71	31963	433	00002020200	265	11117	002, 2002, 2, 2	254	11443

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
435	●●●3, 2●3, 2●	278	20921	●4●2●●●●●●●	359	16981
437	2, 2, 2,2,2●●●●	181	13109	●●●●●●●3●2	270	10939
439	●●●●3, 4●●2	268	22283	●3, 2●●3, 2●●	339	18061
441	2●●●3●●●●●●	167	13781	●●●●●●3●●●2	272	10987
443	2●●3●●●●●●●	173	13397	●2, 2●●●●2●●	312	9901
445	3●●●●●●●●2●	123	15017	●3, 3●●2, 2●●	341	18253
447	●2●●2●3●3	322	19319	●2●3●2●●3	329	18583
449	●2●●2, 4●●2	324	19211	●●●2●●2, 2●●●	284	10597
451	●2●●4, 2●●2	324	19403	●2●4●●●●●●●	333	18517
453	2, 2, 2●2●●●2	187	13163	●2●●3, 4, 4	326	38671
455	●●2●●●●●●4●	264	23201	●●●●●●2, 2●2●●	282	10861
457	●●2●●●2, 2●●●	265	11621	●2, 2, 2, 3, 2, 3	323	19687
459	●2●●●●2, 4, 2	332	19139	●2●●2, 2, 2, 3●	331	19249
461	●3, 2●●3●●2	356	18059	●3●2, 2●●●3	363	17623
463	●●●●●2,2,2●●●	287	10853	2, 2●●2, 2●●2	194	13003
465	●●●3●●●3, 3	298	20807	3●●●2●●●●●●	128	15061
467	●●2●●●●2, 2●●	271	11597	●2●●●●●2●●2	338	9547
469	2●●4●●●●3	184	26711	●2●●2●●●●●2	338	9643
471	2●●●4●2●2	178	27611	●●●●2●4●●●●	299	21013
473	2●●●●2, 2, 2, 2	181	13619	●●●●●●2,2,2●●	292	10957
475	●3●2, 2●2●2	374	17627	●●●●2●●3, 4	291	22159
477	2, 4, 2●2●●●●	214	25013	●2, 2●3●●●3	335	19927
479	●2, 3, 3, 2●●●●	334	20021	●2, 3●●3●●2	333	20107
481	●2●3●2, 2●2	354	18587	●2, 2●●2●●4	339	19759

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
483	●●●5, 3, 2●●●	313	41189	●2●3, 2, 2, 2●●	355	18637
485	●●2, 2, 2●2, 3●	284	22961	2●●2●●●2●●●	188	13477
487	●2, 3●2●●●3	338	20183	●●●2●3●2, 3	309	21031
489	4, 2●2●2●●●	112	31013	2●2●2●2, 3●	179	28081
491	2, 2●3, 2, 2, 3	208	25703	●●2●●●●4●●●	285	23173
493	2●2●●●●●2●●	181	13997	●●●●2●●2●●2	302	11083
495	●●●●3, 2●3, 2	302	22307	2, 2, 3●●3●●●	203	26437
497	2, 2, 2, 2●3, 3	206	26183	●2, 3●2, 2, 2●●	345	20173
499	2●●●●2●●2●●	191	13613	●3●●●●●2●2●	391	17737
501	2, 4●●●●2●2	226	24923	●●4●●●●2●●●	275	24229
503	●●●2, 2●●●●●2	317	10667	2●●●●●2, 2●●●	192	13669
505	●●●●●2, 2●●●2	313	10859	2, 2●●●●●2●●●	212	12973
507	2, 2●2, 2, 3, 3	214	25799	●2●●●●●3●2●	367	19081
509	●2●●3●2, 2, 2	366	19379	●2, 2, 3●●●●3	361	19543
511	●3, 2●2●●2, 2	394	18131	●●●●●2●2●3●	317	21649
513	●●2●●2, 3●3	298	23159	3●●2, 2●3●●	143	29917
515	●3●2●●●2●●●	406	17573	2●●●●2, 4●2	197	27259
517	●2●2●●3, 2, 2	378	18803	●2●●2, 3●2, 2	373	19219
519	●2●4, 2, 3●●●	383	37061	2●2, 4●●●●2	193	27691
521	●2●2, 3●●2, 2	380	18899	●2●2●●2, 3, 2	381	18787
523	●●●3, 3, 2●●2	334	20939	●2, 2, 3●2●●2	371	19531
525	●3, 4, 3●●●●●	401	36629	●●3, 2, 2●4●	296	47521
527	●2●●●2●3●●●	382	19013	●2,2,2●2, 2, 2●	373	19609
529	●5●●●●2●●●●	449	33461	●3●2●●●●2●●	417	17581

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
531	02, 20000030	374	19793	000300403	340	41719
533	2, 2003, 2, 5	223	52127	05002000000	452	33493
535	0003, 2002, 3	342	20903	03, 402, 2000	408	36709
537	00000002, 400	332	21821	00002003020	329	22153
539	03, 200000020	416	18089	202030202	197	28123
541	02, 3002, 202	376	20123	02003020000	389	19381
543	3020003002	146	30347	03, 30002, 30	416	36529
545	03002000200	426	17837	0000020000000	338	10837
547	0000200000000	335	11093	0002, 2, 203, 2	345	21283
549	0202, 2, 3030	401	37649	003020000020	307	23977
551	03002, 4, 200	431	35597	003, 20002, 3	311	23719
553	02, 500002, 2	379	40787	2, 2, 2, 2, 3, 2, 2	229	26227
555	000002, 20030	344	21713	302000203	149	30391
557	02, 3, 20002, 2	388	20051	3, 3, 2000200	169	29101
559	02003000200	402	19373	03, 202000000	431	18133
561	000000302, 20	346	21977	000200002, 30	355	21169
563	02000200300	408	19037	0000302020	343	22381
565	000202, 3, 2, 2	358	21107	20020002, 4	219	26959
567	2, 30202002	250	25163	0400002, 3, 2	466	34147
569	200003, 203	218	27191	000000 3, 2020	351	21961
571	300002, 302	158	30011	0200002, 3000	413	19141
573	20300202, 2	206	28307	02020020020	419	18793
575	0020202, 2, 3	332	23399	02, 2, 20202, 2	407	19603
577	02, 2,2,2,2,200	408	19661	2003, 20003	225	26839
579	2, 30020202	254	25307	02, 20202, 2, 2	407	19891

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
581	03020000002	458	17579	0000000204	359	21871
583	002, 30000020	344	22697	02, 300020000	405	20149
585	02003, 4, 200	421	38669	3, 2000003, 2	173	29347
587	02, 300200000	408	20117	003000202000	329	23917
589	020402, 202	435	37019	2, 2, 2030002	243	26347
591	40000002000	128	31397	04, 2, 202, 200	482	34381
593	00002, 3, 2, 2, 2	364	22067	03000200002	465	17707
595	02, 2, 30000000	422	19541	2000003, 2, 3	227	27367
597	00302, 200000	334	23957	20002, 203, 2	227	27427
599	02020020200	438	18797	30002, 2003	165	30103
601	0002003, 2000	380	21221	02002020200	433	19309
603	0002, 2000300	380	21341	02, 200200020	425	19753
605	030000002, 2	474	17747	30020002, 3	169	29863
607	00003002, 200	370	22349	000003, 20200	377	21613
609	02, 3, 4, 20000	425	39989	0020003, 2000	353	23269
611	0202, 2020000	446	18869	00000202, 300	379	21661
613	02, 2002, 2, 2, 2	432	19763	00000002, 3, 20	379	21817
615	0002, 2, 300000	388	21269	0002002, 2020	389	21193
617	0000200 3, 200	378	22157	02002, 202000	445	19237
619	0200202, 2000	446	19301	2002, 3002, 2	239	27091
623	00002, 2, 30000	382	22133	20200202, 3	229	27943
627	20002030000	238	27509	2, 2020202, 2	265	25747
629	0002000030 2	398	21179	02, 2000002, 20	443	19801
631	000000000 2, 4	390	21839	0002, 3, 200000	397	21397
637	2, 2, 2, 202, 200	264	26189	002, 2, 202, 2, 2	373	22963

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
639	●●●2●●3●●●2	404	21227	— — — —	—	— —
641	— — — —	—	— —	2, 2, 2●●2●●3	265	26263
643	●2●●●2●●●●3	466	19031	●●2, 3, 2●●●●●●	379	22741
647	●●●2●2, 2●2●●	410	21101	●2, 2●2, 2●●●●●	455	19861
649	3, 2●●●2, 2●2	192	29339	●2, 2●●●2, 2●●●	457	19813
651	2, 3●●●●●2●●●	286	25253	●●3●●●●●2●2	365	23899
653	●2●2●2●●●●2	478	18731	●●●●●●2●2●3	403	21943
657	3, 2●●2, 2●●2	194	29387	— — — —	—	— —
661	●2●●●●2●2●2	478	19163	3●●●●2●2●●●	183	29989
663	3, 2●●●●2, 2, 2	196	29363	2●●2●●●2●2●	257	26953
665	2●●2●2●●●2●	258	26921	●3●●●●●●●●●●	521	17749
667	— — — —	—	— —	●●2●●●●●3, 2	387	23203
669	2●●●●2, 2, 2, 3	256	27239	— — — —	—	— —
671	●●●2, 3●●●●●2	422	21419	●●●●●●●3, 2●2	415	21787
673	●●●2●●●2●●3	426	21143	●●●●●2, 3●●●2	417	21739
677	— — — —	—	— —	2●●●●2, 3●●●●	259	27253
683	2●●2, 2●2, 2, 2	264	27059	●●●2●2●2●●2	433	21067
687	2, 2, 2●●2, 2●2	284	26267	— — — —	—	— —
689	3●2, 2●●●●●●●	186	30293	●2●2, 2●●●●●2	503	18859
691	2●2●●2●2●●●	254	27941	●●●2●●2●2●2	437	21211
693	2●2, 2, 2, 2●●2	256	27851	— — — —	—	— —
695	— — — —	—	— —	2●2, 2●●●●●2●	257	27817
697	— — — —	—	— —	●2●●●2, 2●●●2	505	19051
703	●●●●●●2, 2●●3	434	21911	●2, 2●●●2●●●2	495	19819
709	●●2, 2●●●●●●3	416	22871	— — — —	—	— —

N	Exponenten	N'	Z'	Exponenten	N''	Z''
713	— — — —	—	— —	●●●●●3●●●●●●●	443	21589
715	2●●●●3●●●●2	274	27179	●●2●2●●2●●2	413	23371
721	2, 2●●2●●2●●●	302	26021	●●2●●●2●●2●2	419	23131
725	●●●●●●●●2, 2, 3	448	21863	— — — —	—	— —
727	●●●●2, 2●2●●2	446	22091	2●●2, 2●2●●●●	281	27061
733	●●●2, 2●●2●●2	462	21323	●●●●2●●2, 2●2	449	22171
737	●●2●2, 2●●●●2	426	23339	— — — —	—	— —
741	●2●2●●●●●●●●●	542	18773	— — — —	—	— —
743	●●2, 2●●●2●●2	436	22859	2, 2, 2●●●2●●●●	307	26293
745	●●●●●2●●2, 2, 2	462	21683	— — — —	—	— —
747	2●●●2, 2●●2●●	284	27437	— — — —	—	— —
753	2●●●2●●●●●3	286	27479	●●●●●2●●●●●2●	467	21673
755	●2●●●●2●●●●●●	546	19157	●●●●2, 2, 2●●●2	463	22123
759	3●●2●●●●●●2	212	29867	— — — —	—	— —
767	2, 2●●●●●●●●3	322	25943	●●2●●●●●●●●2●	445	23209
779	— — — —	—	— —	●●●2●●●●●2●●●	493	21157
781	●●●●●2●2●●●●●●	478	22229	2●●●●●2●2●●●2	299	27211
789	2●2●●2●●●●●2	290	27947	— — — —	—	— —
793	— — — —	—	— —	2, 2●2●●●●●●2	335	25771
795	2●●2●●2●●●2	308	26987	— — — —	—	— —
803	●●2●●●●2●●●●●	466	23189	— — — —	—	— —
805	2, 2●●●●●2●●2	338	25931	●●●●2●●●●●2●●	493	22189
817	— — — —	—	— —	2, 2●●●●●●●2, 2	343	25939
877	●●●●●●●●●●2●2	542	21851	●●●2●●●●●●●●2	555	21163
883	●●●●●●●2●●●●2	546	21803	— — — —	—	— —

Eine vergleichende Betrachtung sämmtlicher Glieder der beiden Zahlenreihen für Z' und Z'' lehrt nunmehr unter Hinzuziehung der bekannten Burckhardt'schen Tafeln,[1] dass diese Zahlenreihen aus lauter Primzahlen bestehen und je zwei beliebige, denselben entnommene Werthpaare: Z'_p, Z'_q; Z''_p, Z''_q die Congruenzen:

$$(\mu)\ldots\begin{cases} Z'_p+1\equiv Z'_q+1\equiv 0 \pmod 6, \\ Z''_p-1\equiv Z''_q-1\equiv 0 \pmod 6 \end{cases}$$

erfüllen, welche Resultate empirisch folgendes Gesetz begründen:

(VI) Die charakteristischen Exponenten: $a_1, a_2, \ldots a_{2m}$, c der stabilen Knotengruppe jeder secundären transformirten Knotenverschlingung bestimmen als Exponenten des dyadischen Productes:

$$1^{a_1}0^{a_2}1^{a_3}\ldots 0^{a_{2m}}1^{c}$$

eine Primzahl von der Form: $6l-1$ oder: $6l+1$, je nachdem die der Knotenverschlingung zugehörige Umlaufszahl ungerade oder gerade ist.

Es besteht demnach mit Rücksicht auf das fünfte Gesetz zugleich ein rein arithmetischer Zusammenhang zwischen den auf die Einheit folgenden ungeraden Zahlen und gewissen Primzahlen, dessen vollständige Präcisirung jedoch nur auf Grundlage zweier allgemeiner, für ungerade Zahlen von beliebig hoher Ordnung geltender Sätze möglich ist.

In unseren hierauf bezüglichen Untersuchungen betrachten wir die aus den Exponenten von $D_1, D_2, \ldots D_r \ldots$ gebildeten Kettenbrüche:

$$\frac{1}{c_1},\ \frac{1}{c_1+\dfrac{1}{c_2}},\ \ldots\ \frac{1}{c_1+\dfrac{1}{c_2+\dfrac{1}{\cdot c_3}}},\ \ldots\ \frac{1}{c_1+\dfrac{1}{c_2+\cdot\ \cdot\ +\dfrac{1}{c_{2r-1}}}}\cdot$$

[1] Dieselben enthalten nach Meissel's scharfsinnigen Untersuchungen über die Bestimmung der Primzahlenmenge innerhalb gegebener Grenzen (Math. Annalen, 2. Bd., S. 636—642) ein correctes Verzeichniss aller in der ersten Million vorkommenden Primzahlen, während in der zweiten Million (vergl. Meissel's Bemerkungen im 23. Bde. der citirten Annalen, S. 600) beispielsweise die durch 11 theilbare Zahl: 1138027 als Primzahl, dagegen die Primzahl: 1270471 als theilbar durch 223 angegeben ist.

am zweckmässigsten als Specialisirungen eines und desselben schematischen Kettenbruches:

$$(6)\ldots\quad I=\cfrac{1}{c_1+\cfrac{1}{c_2+\cfrac{}{\ddots\ \text{in inf.}}}}$$

wobei wir den Nennern seiner successiven Näherungsbrüche:

$$N_1=c_1,\ N_2=c_1c_2+1,\ N_3=c_1c_2c_3+c_1+c_3,\ldots$$

für sämmtliche Specialisirungen von $c_1, c_2, c_3, \ldots$ die beiden fictiven Gleichungen:

$$(7)\ldots\quad N_{-1}=0,\quad N_0=+1$$

zuordnen, um die bekannte Relation zwischen je drei aufeinanderfolgenden Nennnern: N_{p-2}, N_{p-1}, N_p:

$$N_p=c_pN_{p-1}+N_{p-2}$$

auch für $p=1$ aufrecht erhalten zu können. Es sind dann N_1, $N_3, \ldots N_{2r-1}\ldots$ zugleich die Nenner jener gemeinen Brüche, welche mit den charakteristischen Kettenbrüchen von $D_1, D_2, \ldots D_r\ldots$ gleichwerthig sind, während die Nenner der ihnen zunächst kommenden Näherungsbrüche offenbar mit: N_0, N_2, $\ldots N_{2r-2}\ldots$ zusammenfallen.

Nach Einführung des schematischen Kettenbruches I lässt sich vorerst die specielle Aufgabe, die möglichen Formen von N_1, N_2, N_3 mit jenen von D_1, D_2 durch bestimmte Regeln zu verbinden, mit Hilfe der elementaren, für alle ganzzahligen Werthe von k bestehenden Gleichungen:[1]

---

[1] Die ersten allgemeineren Sätze über die bedingungsweise Zerlegbarkeit von $2^m\pm1$ in je zwei ganzzahlige Factoren hat bereits Euler 1732 in seinen „Observationes de Theoremate quodam Fermatiano aliisque ad numeros primos spectantibus (Commentarii Acad. Imp. Petropolit., Tomus VI, pag. 103—107) mitgetheilt, welche auch die erste Widerlegung der Fermat'schen Primzahlenformel:

$2^{(2^n)}+1$ durch das Beispiel: $2^{32}+1=4294967297=641\times6700417$

enthalten. — In dieser Abhandlung finden sich nämlich im Anschlusse an einen Satz über sog. vollkommene Zahlen (numeri perfecti) folgende Bemerkungen: „Deduxi has observationes ex Theoremate quodam non ineleganti, cuius quidem demonstrationem quoque non habeo, verum tamen de eius veritate sum certissimus. Theorema hoc est, a^n-b^n, semper potest dividi

$$(\nu)\ldots\begin{cases}\dfrac{2^{2k-1}+1}{3}=1+2\{1+2^2+2^4+\ldots+2^{2(k-2)}\},\\ \dfrac{2^{2k}-1}{3}=1+2^2\{1+2^2+2^4+\ldots+2^{2(k-2)}\}\end{cases}$$

ohne Schwierigkeit erledigen.

Indem wir zunächst die zweite Formel in (ν) auf die, den zwei möglichen Fällen: $c_1=2m$, $c_1=2m-1$ zugehörigen Darstellungen von D_1:

$$D_1=2^{2m}-1,\quad D_1=2\{2^{2(m-1)}-1\}+1$$

anwenden, resultirt unmittelbar der Satz, dass eine ungerade Zahl erster Ordnung bei geradem N_1 ein Vielfaches von 3 ist, dagegen bei ungeradem N_1 die Gestalt: $6l+1$ besitzen muss.

Fast ebenso einfach gestaltet sich auf Grundlage beider Formeln (ν) die Feststellung analoger Regeln für D_2, obgleich die hier in Betracht kommenden Nenner N_2, N_3 im Ganzen drei veränderliche Grössen: c_1, c_2, c_3 enthalten, von welchen jede sowohl eine ungerade als eine gerade Zahl vorstellen kann. Wie nämlich aus dem nachstehendem Schema:

Fall	c_1	c_2	c_3	N_2	N_3
(a)	$2m$	$2n$	$2p$	ungerade	gerade
(b)	"	"	$2p-1$	"	ungerade
(c)	"	$2n-1$	$2p$	"	gerade
(d)	"	"	$2p-1$	"	ungerade
(e)	$2m-1$	$2n$	$2p$	"	"
(f)	"	"	$2p-1$	"	gerade
(g)	"	$2n-1$	$2p$	gerade	ungerade
(h)	"	"	$2p-1$	"	"

ersichtlich wird, liefern die acht für c_1, c_2, c_3 denkbaren Fälle nur drei correspondirende Combinationen möglicher Zahlenformen

per $n+1$, si $n+1$ fuerit numerus primus atque a et b non possint per eum dividi; eo autem difficiliorem puto eius demonstrationem esse, quia non est verum nisi $n+1$ sit numerus primus. Ex hoc statim sequitur 2^n-1 semper dividi posse per $n+1$, si fuerit $n+1$ numerus primus, seu cum omnis primus sit impar praeter 2, hicque ob conditiones theorematis, quia est $a=2$, non possit adhiberi, poterit $2^{2m}-1$ semper dividi per $2m+1$ si $2m+1$ sit numerus primus. Quare etiam vel 2^m+1 vel 2^m-1 dividi poterit per $2m+1$. Deprehendi autem 2^m+1 posse dividi, si fuerit $m=4p+1$ vel $4p+2$, at 2^n-1 habebit divisorem $2m+1$, si $m=4p$ vel $4p-1$."

für N_2, N_3, welchen umgekehrt folgende Fälle und Darstellungen von D_2 entsprechen:

Erste Combination: N_3 gerade, N_2 ungerade.

$$(a), (c)\ldots\ D_2 = 2^{c_2+c_3}(2^{c_1}-1) + (2^{c_3}-1),$$

$$(f)\ldots\ D_2 = 2^{c_3}(2^{c_1+c_2}+1) - (2^{c_2+c_3}+1).$$

Zweite Combination: N_3 ungerade, N_2 gerade.

$$(g), (h)\ldots\ D_2 = 2^{c_3}\{(2^{c_1+c_2}-1) - 2(2^{c_2-1}-1)\} - 1.$$

Dritte Combination: N_3, N_2 ungerade.

$$(b), (d)\ldots\ D_2 = 2^{c_2+c_3}(2^{c_1}-1) + 2(2^{c_3-1}-1) + 1,$$

$$(e)\ldots\ D_2 = 2^{c_3}(2^{c_1+c_2}+1) - 2(2^{c_2+c_3-1}+1) + 1.$$

Auf diese Art besteht für eine ungerade Zahl zweiter Ordnung, je nachdem die Formen der betreffenden Werthe von N_3, N_2 unter das erste, zweite oder dritte Formensystem zu bringen sind, die Congruenz:

$$D_2 \equiv 0 \pmod 3 \text{ resp. } D_2 + 1 \equiv 0 \pmod 6$$

beziehungsweise: $D_2 - 1 \equiv 0 \pmod 6$,

womit die uns gestellte specielle Aufgabe gelöst, und zugleich folgender unvollständiger Inductionsschluss nahegelegt ist:

Jede ungerade Zahl r^{ter} Ordnung: D_r, bei welcher die Verwandlung des aus ihren Exponenten: $c_1, c_2, \ldots c_{2r-1}$ gebildeten Kettenbruches in einen gemeinen Bruch für dessen Nenner: N_{2r-1} eine gerade Zahl liefert, ist durch 3 ohne Rest theilbar; dagegen besitzt D_r die Form: $6l-1$ oder $6l+1$, je nachdem N_{2r-2} bei ungeradem N_{2r-1} gerade oder ungerade ist.

Der vorstehende Inductionsschluss umfasst, da die Nenner: N_{2r-1}, N_{2r-2} kraft der früher erwähnten generellen Relation zwischen N_p, N_{p-1}, N_{p-2} keinen gemeinsamen Factor besitzen können, sämmtliche denkbaren Formensysteme von N_{2r-1}, N_{2r-2} und darf unbedingt als allgemein richtig betrachtet werden, sobald ein Übergang von Zahlen r^{ter} zu solchen $(r+1)^{\text{ter}}$ Ordnung unter Voraussetzung seiner Giltigkeit für D_r jene für D_{r+1} zur nothwendigen Folge hat.

Der gewünschte Nachweis erfordert im Hinblick darauf, dass die charakteristischen Nenner: N_{2r}, N_{2r+1} jeder Zahl $(r+1)^{\text{ter}}$

Ordnung als Functionen von vier unabhängigen Variabeln: c_{2r}, c_{2r+1}; N_{2r-2}, N_{2r-1} aufzufassen sind, und jede der vier Formengruppen von c_{2r}, c_{2r+1} mit jedem der drei möglichen Formensysteme von N_{2r-2}, N_{2r-1} combinirt werden kann, eine Unterscheidung von zwölf Fällen:

Fall	N_{2r-2}	N_{2r-1}	c_{2r}	c_{2r+1}	N_{2r}	N_{2r+1}
(I)	$2m-1$	$2n$	$2p$	$2q$	ungerade	gerade
(II)	"	"	"	$2q-1$	"	ungerade
(III)	"	"	$2p-1$	$2q$	"	gerade
(IV)	"	"	"	$2q-1$	"	ungerade
(V)	$2m$	$2n-1$	$2p$	$2q$	gerade	"
(VI)	"	"	"	$2q-1$	"	"
(VII)	"	"	$2p-1$	$2q$	ungerade	"
(VIII)	"	"	"	$2q-1$	"	gerade
(IX)	$2m-1$	"	$2p$	$2q$	"	ungerade
(X)	"	"	"	$2q-1$	"	gerade
(XI)	"	"	$2p-1$	$2q$	gerade	ungerade
(XII)	"	"	"	$2q-1$	"	"

Substituiren wir hierauf gemäss den zwischen D_r und N_{2r-1}, N_{2r-2} angenommenen Beziehungen in der allgemeinen Recursionsformel (5) für D_r in den Fällen:

$$\begin{array}{ccc} \text{(I)—(IV)}, & \text{(V)—(VIII)}, & \text{(IX)—(XII)}: \\ 3l, & 6l-1, & 6l+1, \end{array}$$

so ergeben sich für D_{r+1} im Ganzen acht Transformationsgleichungen, welche mit den drei für N_{2r}, N_{2r+1} resultirenden Formensystemen durch das Schema:

$$(A)\ldots N_{2r+1} \text{ gerade, } N_{2r} \text{ ungerade.}$$

$$\text{(I), (III)}\ldots D_{r+1}=(3l)2^{c_{2r}+c_{2r+1}}+(2^{c_{2r+1}}-1),$$

$$\text{(VIII)}\ D_{r+1}=(6l)2^{c_{2r}+c_{2r+1}}-(2^{c_{2r}+c_{2r+1}}-1)+2(2^{c_{2r+1}-1}-1),$$

$$\text{(X)}\ldots D_{r+1}=(6l)2^{c_{2r}+c_{2r+1}}+(2^{c_{2r}+c_{2r+1}}+1)+2(2^{c_{2r+1}-1}-1).$$

$$(B)\ldots N_{2r+1} \text{ ungerade, } N_{2r} \text{ gerade.}$$

$$\text{(V), (VI)}\ldots D_{r+1}=2^{c_{2r+1}}\{(6l)2^{c_{2r}}-(2^{c_{2r}}-1)\}-1,$$

$$\text{(XI), (XII)}\ldots D_{r+1}=2^{c_{2r+1}}\{(6l)2^{c_{2r}}+(2^{c_{2r}}+1)\}-1.$$

$$(C)\ldots N_{2r+1},\ N_{2r} \text{ ungerade.}$$

$$(\text{II}),\ (\text{IV})\ldots D_{r+1}=(3l)2^{c_{2r}+c_{2r+1}}+2(2^{c_{2r+1}-1}-1)+1,$$

$$(\text{VII})\ldots D_{r+1}=(6l)2^{c_{2r}+c_{2r+1}}-4(2^{c_{2r}+c_{2r+1}-2}+1)+$$
$$+2(2^{c_{2r+1}-1}+1)+1,$$

$$(\text{IX})\ldots D_{r+1}=(6l)2^{c_{2r}+c_{2r+1}}+4(2^{c_{2r}+c_{2r+1}-2}-1)+$$
$$+2(2^{c_{2r+1}-1}+1)+1$$

verknüpft erscheinen. Dasselbe begründet vermöge der Gleichungen (ν) seinerseits die Congruenzen:

$$(o)\ldots \begin{cases} (A)\ldots D_{r+1}\equiv 0 \pmod 3, \\ (B)\ldots D_{r+1}+1\equiv 0 \pmod 6, \\ (C)\ldots D_{r+1}-1\equiv 0 \pmod 6, \end{cases}$$

deren Specialisirungen für $r=1$ direct mit den auf D_2 bezüglichen Congruenzen zusammenfallen, vermittelt also zugleich die allgemeinste mathematische Darstellung der drei Gesetze, welche den Inhalt des in Frage stehenden Inductionsschlusses bilden.

Seine Umkehrung liefert nunmehr speciell für sämmtliche zwischen 1 und ∞ liegenden ungeraden Zahlen gewissermassen als allgemeine Grundlage des aus den Gesetzen (V) und (VI) entspringenden arithmetischen Theorems den ersten, für dessen Formulirung wesentlichen Satz:

(A) Bildet man — unter N irgend eine die Einheit überschreitende ungerade Zahl verstanden — mit allen zwischen 0 und N vorhandenen relativen Primzahlen zu N:

$$1,\ N-1;\ldots\rho,\ N-\rho;\ldots\frac{1}{2}(N-1),\ \frac{1}{2}(N+1)$$

als Zählern die Quotienten:

$$\frac{1}{N},\ \frac{N-1}{N};\ldots\frac{\rho}{N},\ \frac{N-\rho}{N};\ldots\frac{N-1}{2N},\ \frac{N+1}{2N}$$

und verwandelt sie in Kettenbrüche von der Form:

$$\cfrac{1}{c_1+\cfrac{1}{c_2+\ldots+\cfrac{1}{c_p}}},$$

so machen die Theilnenner: $c_1, c_2, \ldots c_p$ jedes solchen Kettenbruches bei ungeradem p das erste, bei geradem p das zweite der beiden dyadischen Producte:

$$(\pi)\ldots\begin{cases} D' = 1^{c_1}0^{c_2}1^{c_3}\ldots 0^{c_{p-1}}1^{c_p} \\ D'' = 1^{c_1}0^{c_2}1^{c_3}\ldots 0^{c_{p-1}}1 \end{cases}$$

zu einer durch 3 untheilbaren Zahl, welche die Form: $6l-1$ oder $6l+1$ besitzt, je nachdem der Nenner: N des dem Erzeugungsbruche zunächst kommenden Näherungsbruches gerade oder ungerade ist.

An diesen Satz schliesst sich natürlich sofort die Frage, wie viele Zahlen von der Form: $6l-1$ resp. $6l+1$ einer und derselben ungeraden Zahl: N durch das hier präcisirte Verfahren zugeordnet werden, bei deren Beantwortung wir vorläufig ebenfalls zwischen ungeraden und geraden Specialisirungen von p zu unterscheiden haben und die Summe:

$$c_1+c_2+\ldots+c_{p-1}+c_p$$

in beiden Fällen der Kürze wegen mit s bezeichnen können. Identificiren wir dann die aufeinanderfolgenden Summanden von s allgemein mit den Theilnennern des aus $\frac{\rho}{N}$ hervorgehenden Kettenbruches, so sind jene des aus $\frac{N-\rho}{N}$ entspringenden Kettenbruches bekanntlich:

$$1,\ c_1-1,\ c_2,\ldots c_{p-1},\ c_p,$$

wonach die den angeführten Quotienten für $p=2q-1$ resp. $p=2q$ zugeordneten Zahlen: D'_{I}, D''_{I}; D'_{II}, D''_{II} kraft der Definitionsgleichung von D_r die Werthe:

$$D'_{\mathrm{I}} = 1^{c_1}0^{c_2}1^{c_3}\ldots 0^{c_{2q-2}}1^{c_{2q-1}} = 2^s - 2^{s-c_1} + \\ + 2^{s-c_1-c_2} - \ldots - 2^{c_{2q-2}+c_{2q-1}} + 2^{c_{2q-1}} - 1,$$

$$D''_{\mathrm{I}} = 1\,0^{c_1-1}1^{c_2}0^{c_3}\ldots 1^{c_{2q-2}}0^{c_{2q-1}-1}1 = 2^s - 2^{s-1} + \\ + 2^{s-c_1} - 2^{s-c_1-c_2} + \ldots + 2^{c_{2q-2}+c_{2q-1}} - 2^{c_{2q-1}} + 2^1 - 1;$$

$$D'_{\mathrm{II}} = 1^{c_1}0^{c_2}\ldots 1^{c_{2q-1}}0^{c_{2q}-1}1 = 2^s - 2^{s-c_1} + \\ + 2^{s-c_1-c_2} - \ldots + 2^{c_{2q-1}+c_{2q}} - 2^{c_{2q}} + 2^1 - 1,$$

$$D''_{\mathrm{II}} = 1\,0^{c_1-1}1^{c_2}\ldots 0^{c_{2q-1}}1^{c_{2q}} = 2^s - 2^{s-1} + \\ + 2^{s-c_1} - 2^{s-c_1-c_2} + \ldots - 2^{c_{2q-1}+c_{2q}} + 2^{c_{2q}} - 1$$

erhalten. Es ist also für beide Fälle:

$$(8)\ldots\ D'_{\mathrm{I}} + D''_{\mathrm{I}} = D'_{\mathrm{II}} + D''_{\mathrm{II}} = 3(2^{s-1}),$$

welche Relation, je nachdem sich die zu $\frac{\rho}{N}$ gehörige Zahl unter die Form: $6l-1$ oder $6l+1$ bringen lässt, dem Quotienten: $\frac{N-\rho}{N}$ entweder die Zahl:

$$6(2^{s-2}-l)+1 \text{ oder: } 6(2^{s-2}-l)-1$$

zuordnet und daher im Vereine mit der bekannten Formel für die Anzahl der zu N relativen Primzahlen folgende Erledigung der gestellten Frage begründet:

(*B*) Enthält die ungerade Zahl: N allgemein die Primfactoren:

$$p_1=2l_1+1, \quad p_2=2l_2+1, \ldots p_n=2l_n+1$$

$\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$-mal so werden derselben durch den Algorithmus (*A*) im Ganzen:

$$2^{n-1}l_1l_2\ldots l_n(2l_1+1)^{\alpha_1-1}(2l_2+1)^{\alpha_2-1}\ldots(2l_n+1)^{\alpha_n-1}=M$$

Zahlen von der Gestalt: $6l-1$ und ebensoviele von der Form: $6l+1$ zugeordnet.

Nachdem hiemit jene Sätze gewonnen worden sind, welche die von uns angestrebte präcise Verknüpfung der in den empirischen Gesetzen (V) und (VI) enthaltenen arithmetischen Bestimmungen ermöglichen, kann der fragliche Zusammenhang zwischen den auf die Einheit folgenden ungeraden Zahlen und gewissen Primzahlen durch das nachstehende Theorem vollständig ausgedrückt werden:

(*C*) Jede, der Reihe: 3, 5, 7, 9... entnommene Zahl: N besitzt zwei topologisch-arithmetisch coordinirte Primzahlen, deren arithmetische Zuordnung vermöge des Algorithmus (*A*) stets derart erfolgt, dass diese Primzahlen zwei ausschliesslich auf N beziehbaren Gruppen von je M-Zahlen angehören, wobei die eine Gruppe nur Zahlen von der Form: $6l-1$, die andere nur solche von der Gestalt: $6l+1$ enthält.

Aber während die Sätze (*A*) und (*B*) ohne Schwierigkeit allgemein und mathematisch strenge beweisbar waren, bleibt das Theorem (*C*) infolge seines rein empirischen Ursprunges, obgleich dasselbe in unserer Tabelle der stabilen Knotengruppen für mehr

als dreihundert lückenlos aufeinanderfolgende Specialisirungen von N vollständig verificirt erscheint, einstweilen ein Wahrscheinlichkeitsschluss, der sich aus den bisher bekannt gewordenen Sätzen über Primzahlen überhaupt nicht deduciren lässt. Es würde nämlich seine mathematische Begründung einen Algorithmus erfordern, durch welchen die Unzerlegbarkeit jeder in Betracht kommenden Primzahl aus den Exponenten des ihr äquivalenten dyadischen Productes erschlossen werden könnte, ein Problem, dessen Lösbarkeit sich trotz der hohen Entwicklung der Zahlentheorie vorläufig weder sicher bejahen noch endgiltig verneinen lässt.

Combiniren wir ferner die Sätze (*A*), (*B*) und (*C*) mit anderen bereits sicher erwiesenen zahlentheoretischen Relationen und früher festgestellten topologischen Thatsachen, so resultirt ein vierter, speciell die Formulirung der Frage nach der Anzahl der Primzahlen unter einer gegebenen Grösse bestimmender Satz:

(*D*) Sämmtliche auf die Einheit folgenden Primzahlen zerfallen in drei scharf charakterisirbare Gruppen, von welchen die erste nur die beiden Zahlen: 2 und 3 enthält, die zweite und dritte Gruppe hingegen alle Primzahlen: Z von der Gestalt: $6l-1$ resp. $6l+1$ umfassen, mithin aus unendlich vielen Gliedern bestehen.

Hiebei hängen die Primzahlen der zweiten und dritten Gruppe mit jenen der ersten Gruppe in zweifacher Hinsicht arithmetisch zusammen: Erstens nämlich kann jede Primzahl: Z als ganze Zahl einerseits aus Gliedern der beiden unbegrenzten Potenzreihen:

$$2^0+2^1+\ldots+2^p+\ldots;\quad -2^0-2^1-\ldots-2^p-\ldots$$

anderseits aus solchen der zwei analogen Reihen:

$$3^0+3^1+\ldots+3^p+\ldots;\quad -3^0-3^1-\ldots-3^p-\ldots$$

durch algebraische Summirung einer endlichen Anzahl von Reihengliedern aufgebaut werden; zweitens genügt jede Specialisirung von Z als untheilbare Zahl von der Form: $6l\pm1$ den beiden sich gegenseitig bedingenden Relationen:[1]

[1] Dieselben bilden einfache Transformationen der zuerst von Dr. Burhenne (s. dessen 1852 im 19. Bd. von Grunert's Archiv der Mathematik

$$(9)\ldots\begin{cases}\frac{1}{2}(Z+1)+2\sum_N^{\frac{1}{2}(N-1)}\sum_1^h\cos\left(\frac{2h\pi Z}{N}\right)=2,\\ Z+2^2\sum_N^{\frac{1}{2}(N-1)}\sum_1^h\cos\left(\frac{2h\pi Z}{N}\right)=3,\end{cases}$$

in welche für N von Fall zu Fall alle zwischen 1 und Z vorkommenden ungeraden Zahlen einzusetzen sind.

Diesen verknüpfenden Merkmalen der drei Primzahlengruppen steht als oberstes trennendes Merkmal die Thatsache gegenüber, dass die Primzahlen der ersten Gruppe die einzigen Primzahlen sind, deren dyadischen Darstellungen Brüche mit geraden Nennern zugehören, indem die charakteristischen Brüche aller übrigen Primzahlen ungerade Nenner besitzen. Die Nenner der diesen Brüchen zunächst kommenden Näherungsbrüche sind dann für die Zahlen der zweiten Gruppe ausnahmslos gerade, für jene der dritten Gruppe ungerade, wonach sich unsere Classification der Primzahlen in arithmetischer Hinsicht vollständig an die fundamentale Unterscheidung zwischen geraden und ungeraden Zahlen anschliesst.

Ebenso deutlich wird die gewählte Eintheilung der Primzahlen in topologischer Hinsicht ausgeprägt: die Zahlen der

---

und Physik veröffentlichte Abhandlung: „Über das Gesetz der Primzahlen" S. 442—449) unter Benützung der Lambert'schen Reihe abgeleiteten Gleichung:

$$\sum_N^{\frac{1}{2}(N-1)}\sum_1^h\cos\left(\frac{2h\pi Z}{N}\right)=-\frac{1}{4}(Z-3),$$

zu deren elementarer Begründung die Bemerkung hinreicht, dass $\frac{Z}{N}$ für jede vorkommende Specialisirung von N eine gebrochene Zahl bleibt, mithin gemäss der Formel:

$$\sum_1^n\cos h\varphi=\frac{\sin(n+\frac{1}{2})\varphi}{2\sin\frac{1}{2}\varphi}-\frac{1}{2}$$ die Summe: $$\sum_1^{\frac{1}{2}(N-1)}\cos\left(\frac{2h\pi Z}{N}\right)$$

für sämmtliche: $\frac{1}{2}(Z-3)$ zwischen 1 und Z liegenden ungeraden Zahlen einen und denselben Werth: $-\frac{1}{2}$ annimmt.

ersten Gruppe — und nur diese — liefern als Werthe von u und t in den vier möglichen Combinationen:

$$u = 2, \quad t = \pm 3; \quad u = 3, \quad t = \pm 2$$

gewissermassen als Formelement für alle weiteren Knotensysteme den einfachen, mit der Windungszahl: 1 versehenen (positiven oder negativen) Knoten, während für alle den Primzahlen: Z entnommenen Umlaufs- und Drehungszahlen Knotenverbindungen entstehen. — Anderseits bestimmt in den aus Knotenverbindungen hervorgegangenen secundären transformirten Knotenverschlingungen die Form der Umlaufszahl als einer ungeraden resp. geraden Zahl nach dem sechsten Gesetze zugleich die der betreffenden stabilen Knotengruppe coordinirte Primzahl als eine solche der zweiten beziehungsweise dritten Gruppe, so dass auch die zweifache Gliederung der Primzahlen: Z in bestimmten topologischen Thatsachen[1] zum Ausdrucke gelangt.

Die hier gegebene Charakteristik der drei Primzahlengruppen liefert schliesslich für die Formulirung der Frage, wie viele Primzahlen zwischen der Einheit und irgend einer oberen Grenze: $x+1$ vorkommen, folgende theoretische Grundlage:

(E) Die Anzahl der zwischen 1 und $(x+1)$ enthaltenen Primzahlen: $z = \theta(x)$ besteht aus drei Summanden, von welchen der erste constant gleich 2 bleibt, der zweite und dritte jedoch

[1] Da die durch das sechste Gesetz ausgedrückte zahlentheoretische Interpretation dieser Thatsachen vorläufig als eine rein formale anzusehen ist, besitzt auch die hier gegebene Eintheilung der Primzahlen: Z in topologischer Hinsicht einstweilen nur eine formale Bedeutung, wonach sich a priori nicht behaupten lässt, dass eine auf Grundlage anderer topologischer Gattungsbegriffe durchgeführte Untersuchung der aus Knotenverbindungen ableitbaren Gebilde dieselbe Gliederung der Primzahlen: Z geliefert hätte.

Es erscheint daher auch insofern die Beantwortung der Frage von Wichtigkeit, ob das hier benützte System von Gattungsbegriffen zugleich das einzige ist, durch welches jene Gebilde vollständig beschrieben werden können. — Die Entscheidung hierüber kommt jedoch der Natur der Sache nach anderen Forschern zu, indem jede längere Ausübung einer bestimmten manuellen Technik die letztere in eigenthümlicher Weise individualisirt, welche Thatsache zu dem Schlusse zwingt, dass eine experimentelle Bearbeitung complicirterer topologischer Probleme durch einen einzelnen Forscher zumeist nur einseitige Lösungen zu Tage fördern könne.

als die Anzahlen: z', z'' der zwischen 4 und $x+1$ enthaltenen Primzahlen von den Formen: $6l-1$ und $6l+1$ bedingungsweise Functionen von x: $\theta'(x)$, $\theta''(x)$ vorstellen.[1] So lange man nämlich für x resp. $x+1$ unterschiedslos jede beliebige ungerade oder gerade Zahl erster oder zweiter, ... r^{ter}... Ordnung zulässt, verändert ein Übergang von einem gegebenen zu einem neuen Werthe von x möglicherweise zugleich die Anzahl der dieses Argument zusammensetzenden variabeln Potenzen von 2, wonach die Änderungen von x, um den Grössen: $\theta'(x)$, $\theta''(x)$ überhaupt den Charakter analytisch bestimmbarer Functionen beilegen zu können, vor Allem auf ungerade oder gerade Zahlen derselben Ordnung einzuschränken sind.[2] Da sich ausserdem a priori nicht feststellen lässt, ob jene beiden Functionen ein von der Anzahl ihrer Variabeln unabhängiges Bildungsgesetz besitzen, muss dieselbe einstweilen auf die Einheit reducirt werden, d. h. es kommen für x anfänglich nur veränderliche ganze Zahlen erster oder höherer Ordnung mit einem einzigen variabeln Exponenten in Betracht. Indem man ferner hiebei der Thatsache Rechnung trägt, dass zwischen 1 und 2^s immer ebensoviele Primzahlen wie zwischen 1 und 2^s+1 vorkommen, ergibt sich als erster Ansatz zur Bearbeitung des vorgelegten Problems die Gleichung:

$$(10)\ldots\quad \theta(2^s)=2+\theta'(2^s)+\theta''(2^s),$$

in welcher die Functionen: $\theta'(2^s)$, $\theta''(2^s)$ — unter $z'_1, z'_2, \ldots z'_m$; $z''_1, z''_2, \ldots z''_n$, die Anzahlen der zwischen 2^2 und 2^s enthaltenen Primzahlen 1ter, 2ter, ... m^{ter} Ordnung von der Gestalt: $6l-1$

[1] Mit dieser Thatsache ist speciell das Auftreten periodischer Functionen in Riemann's bekannter Darstellung von $\theta(x)$ in Verbindung zu bringen, deren eingehendste Untersuchung sich in Dr. J. P. Gram's preisgekrönter Abhandlung: „Undersøgelser angaaende Mængden af Primtal, under en given Grænse." (Mémoires de l'Académie Royale de Copenhague, 6me série. Classe des Sciences Vol. II, No. 6) vorfindet.

[2] Diese Erwägungen lassen zugleich erkennen, warum das Bestreben eine Zahlenfunction: $f(x)$ zu finden, welche für alle ganzzahligen Werthe von x Primzahlen liefert, völlig erfolglos bleiben musste. Beschränkt man dagegen das Argument: x auf Zahlen derselben Ordnung, so wird die Frage nach derartigen Functionen immerhin discutirbar und steht speciell für ungerade Zahlen erster Ordnung in einer deutlichen formalen Beziehung zu der früher citirten Fermat'schen Primzahlenformel.

und 1ter, 2ter, ... n^{ter} Ordnung von der Form: $6l+1$ verstanden— offenbar stets dieselben numerischen Werthe wie die Summen:

$$x'_1+x'_2+\ldots+x'_m, \quad x''_1+x''_2+\ldots+x''_n$$

besitzen. Da schliesslich in den letzteren die Anzahl der Summanden in verschiedener Weise von s abhängt, je nachdem s ungerade oder gerade ist, nämlich im ersten Falle bis auf $\frac{1}{2}(s+1)$ im zweiten bis auf $\frac{1}{2}s$ wachsen kann,[1] liefern die vorstehenden Überlegungen auch noch eine Directive für die Definitionsweise der Variabilität von s in dem Sinne, dass die Gleichung (10) einerseits für veränderliche ungerade, anderseits für veränderliche gerade Zahlen: s analytisch präcisirt werden muss.

Der in den Sätzen: (C), (D) und (E) theoretisch verwerthete Zusammenhang zwischen topologischen und arithmetischen Thatsachen besitzt übrigens als Ausdruck wechselseitiger Beziehungen zwischen zwei verschiedenen Classen von Objecten auch in topologischer Hinsicht eine theoretische Bedeutung, insofern nunmehr für die stabilen Knotengruppen aller secundären transformirten Knotenverschlingungen zwei weitere charakteristische Gesetze auf algebraisch-arithmetischem Wege abgeleitet werden können.

Das erste der beiden Gesetze liefert eine allgemeine Bestimmung der unteren und oberen Grenze für sämmtliche Umlaufszahlen, deren charakteristische stabile Knotengruppen sich aus einer vorgeschriebenen Anzahl: m von einfachen Knoten zusammensetzen; das zweite Gesetz präcisirt ein gemeinsames Merkmal aller, den aufeinanderfolgenden ungeraden Zahlen: N topologisch coordinirten Primzahlen, wonach die nun folgenden Untersuchungen zugleich als eine nothwendige Ergänzung des sechsten Gesetzes aufzufassen sind.

---

[1] Um die Richtigkeit dieser Grenzbestimmung einzusehen, genügt die Bemerkung, dass D_r für $c_1=c_2=\ldots=c_{2r-1}=1$ gemäss seiner allgemeinen Definition mit:

$$2^{2r-2}+2^{2r-4}+2^{2r-6}+\ldots+2^2+1$$

zusammenfällt, also die kleinste ungerade Zahl r^{ter} Ordnung immer kleiner als 2^{2r-1} und die kleinste ungerade Zahl $(r+1)^{ter}$ Ordnung immer grösser als 2^{2r} bleibt.

Ihr Ausgangspunkt wird durch die Überlegung gebildet, dass die Umlaufszahlen der verschiedenen stabilen Knotengruppen die ungeraden Nenner der, ihren charakteristischen Kettenbrüchen: K gleichwerthigen gemeinen Brüche zufolge des fünften Gesetzes höchstens um die Einheit übertreffen können. Sobald sich demnach die untere und obere Grenze jener gemeinen Brüche ermitteln lassen, welche aus der Verwandlung sämmtlicher Kettenbrüche mit den Theilnennern: $c_1, c_2, \ldots c_n$ in gemeine Brüche bei constanter Theilnennersumme:

$$m = c_1 + c_2 + \ldots + c_{r-1} + c_r + c_{r+1} + \ldots + c_n$$

für eine veränderliche Gliederzahl und veränderliche Theilnenner hervorgehen, ist auch die Grundlage zur Aufstellung des ersten Gesetzes gewonnen.

Die in Frage stehende Grenzbestimmung stützt sich ihrerseits auf gewisse Gleichungen, zu deren übersichtlicher Formulirung sich speciell die Nenner:

$$(N_1), (N_2), \ldots (N_{n-r}); \quad \{N_1\}, \{N_2\}, \ldots \{N_{n-r-1}\};$$
$$[N_1], [N_2], \ldots [N_{n-r-2}]$$

der aufeinanderfolgenden Näherungsbrüche dreier, dem schematischen Kettenbruche: I entnommenen Kettenbrüche: K', K'', K''' mit den Theilnennern:

$$c_{r+1}-1, c_{r+2}, c_{r+3}, \ldots c_n; \quad c_{r+2}, c_{r+3}, \ldots c_n; \quad c_{r+3}, c_{r+4}, \ldots c_n$$

am besten eignen. Leitet man nämlich aus dem gegebenen n-gliedrigen Kettenbruche zwei neue Kettenbrüche ab, von welchen der erste die $(n-1)$ Theilnenner:

$$c_1, c_2, \ldots c_{r-1}, c_r + c_{r+1}, c_{r+2}, c_{r+3}, \ldots c_n,$$

der zweite die $(n+1)$ Theilnenner:

$$c_1, c_2, \ldots c_{r-1}, c_r - 1, 1, c_{r+1}, c_{r+2}, \ldots c_n$$

besitzt, so lassen sich für beide Kettenbrüche die Nenner ihrer successiven Näherungsbrüche:

$$N'_1, N'_2, \ldots N'_{r-1}, N'_r, N'_{r+1}, N'_{r+2}, \ldots N'_{n-1};$$
$$N''_1, N''_2, \ldots N''_{r-1}, N''_r, N''_{r+1}, N''_{r+2}, \ldots N''_{n+1}$$

in einfacher Weise durch die Nenner: $N_1, N_2, \ldots N_n$ und jene der Näherungsbrüche von K', K'', K''' ausdrücken, womit zugleich die

zur Erledigung des vorgelegten Problems unentbehrlichen Fundamentalformeln gewonnen werden.

Da übrigens zur Ableitung derselben — abgesehen von einigen naheliegenden Umformungen — nur eine wiederholte Anwendung der drei unmittelbar einleuchtenden Relationen:

$$(N_p) = c_{r+p}(N_{p-1}) + (N_{p-2}), \quad \{N_p\} = c_{r+p+1}\{N_{p-1}\} + \{N_{p-2}\},$$
$$[N_p] = c_{r+p+2}[N_{p-1}] + [N_{p-2}]$$

erforderlich ist, beschränken wir uns hier auf die Angabe der diesbezüglichen Resultate, welche nach Einführung der Abkürzungen:

$$N_r - N_{r-1} = N_{r-2} + (c_r - 1)N_{r-1} = \Delta',$$
$$N_r - 2N_{r-1} = N_{r-2} + (c_r - 2)N_{r-1} = \Delta'',$$

die nachstehende schematische Darstellungsweise gestatten:

$$N'_q = N_q \mid q = 1, 2, 3, \ldots r-1.$$

$c_{r+1} > 1$:	$c_{r+1} = 1$
$N'_r = N_{r+1} - \Delta'(N_1)$,	$N'_r = N_{r+1}$, $N'_{r+1} = N_{r+2} - \Delta'$
$N'_{r+1} = N_{r+2} - \Delta'(N_2)$,	$N'_{r+2} = N_{r+3} - \Delta'[N_1]$,
....	....
$N'_{r+k} = N_{r+k+1} - \Delta'(N_{k+1})$,	$N'_{r+k} = N_{r+k+1} - \Delta'[N_{k-1}]$,
....	....

$$N''_q = N_q \mid q = 1, 2, 3, \ldots r-1.$$

$$N''_r = N_r - N_{r-1}, \quad N''_{r+1} = N_r, \quad N''_{r+2} = N_{r+1} + \Delta'',$$
$$N''_{r+3} = N_{r+2} + \Delta''\{N_1\}, \ldots N''_{r+k} = N_{r+k-1} + \Delta''\{N_{k-2}\},$$
....

und daher für die Nenner: N'_{n-1}, N''_{n+1} der, dem $(n-1)$-gliedrigen respective $(n+1)$-gliedrigen Kettenbruche äquivalenten gemeinen Brüche allgemein die Werthe:

(11)... $N'_{n-1} = N_n - \Delta'(N_{n-r})$ für $c_{r+1} > 1$,

(12)... $N'_{n-1} = N_n - \Delta'[N_{n-r-2}]$ für $c_{r+1} = 1$,

(13)... $N''_{n+1} = N_n + \Delta''\{N_{n-r-1}\}$

liefern. Ebenso elementar gestaltet sich die Discussion der letzteren nach Hinzuziehung der den Nennern: N_{-1}, N_0 correspondirenden fictiven Nenner:

$$(N_{-1}) = \{N_{-1}\} = [N_{-1}] = 0, \quad (N_0) = \{N_0\} = [N_0] = 1$$

indem zufolge der Unzulässigkeit negativer Theilnenner keine einzige der Grössen: N, (N), $\{N\}$ und $[N]$ negativ werden kann, mithin die Entscheidung über die jeweiligen Grössenverhältnisse der Zahlen: N_n, N'_{n-1}, N''_{n+1} einfach auf eine Feststellung der Bedingungen für das Verschwinden der drei Producte:

$$\Delta'(N_{n-r}), \quad \Delta'[N_{n-r-2}], \quad \Delta''\{N_{n-r-1}\}$$

hinausläuft. Hiebei zerfallen speciell die Forderungen: $\Delta'=0$, $\Delta''=0$ gemäss dem früher Gesagten unmittelbar in je zwei Gleichungen:

$$N_{r-2}=0, \ (c_r-1)N_{r-1}=0; \ N_{r-2}=0, \ (c_r-2)N_{r-1}=0$$

welche, da N_{r-2} ausschliesslich durch Coincidenz mit N_{-1} gleich Null werden kann, offenbar mit den folgenden:

$$r=1, \ (c_1-1)N_0=c_1-1=0; \ r=1, \ c_1-2=0$$

identisch sind.—In analogem Sinne coincidiren die Bedingungen:

$$(N_{n-r})=0, \ [N_{n-r-2}]=0, \ \{N_{n-r-1}\}=0$$

mit:

$$(N_{n-r})=(N_{-1}), \ [N_{n-r-2}]=[N_{-1}], \ \{N_{n-r-1}\}=\{N_{-1}\},$$

lassen sich also gleichfalls nur durch je eine Substitution für r befriedigen. Die erste derselben: $r=n+1$ steht ausser jeder Beziehung zum Kettenbruche: K', weil dessen Theilnenner mit c_n abbrechen; die zweite Substitution: $r=n-1$ gilt entsprechend der Gleichung (12) lediglich für $c_{r+1}=c_n=1$, und nur die dritte: $r=n$ bleibt auf jede, die Einheit überschreitende Specialisirung von c_n anwendbar.

Auf solche Art drücken die allgemeinen Relationen: (11), (12) und (13) im Vereine mit ihren hier gegebenen näheren Bestimmungen folgende Sätze aus:

(2l) Addirt man in einem n-gliedrigen Kettenbruche mit den Theilnennern: $c_1, c_2, \ldots c_n$ zwei beliebige unmittelbar aufeinanderfolgende Theilnenner: c_r, c_{r+1}, so ist der Nenner: N'_{n-1} des dem neuen $(n-1)$-gliedrigen Kettenbruche gleichwerthigen gemeinen Bruches nur dann gleich N_n, falls für $c_1=1$ die ersten beiden Glieder, beziehungsweise für $c_n=1$ die letzten zwei Theilnenner summirt werden, während N'_{n-1} in allen übrigen Fällen kleiner als N_n bleibt.

(𝔅) Zerlegt man in demselben Kettenbruche irgend einen Theilnenner: c_r in zwei neue Theilnenner: c_r-1, 1, so ist der Nenner: N''_{n+1} des, dem neuen $(n+1)$-gliedrigen Kettenbruche entsprechenden gemeinen Bruches nur dann gleich N_n, falls für $c_1=2$ das erste Glied oder allgemein für $c_n>1$ der letzte Theilnenner in der angegebenen Weise zerlegt wird, während N''_{n+1} in allen übrigen Fällen grösser als N_n bleibt.

Der in (𝔄) geschilderte Process lässt sich natürlich auf den zunächst erhaltenen $(n-1)$-gliedrigen Kettenbruch neuerdings anwenden und erscheint erst beendigt, wenn sämmtliche Theilnenner des ursprünglichen Kettenbruches zu einer einzigen Summe vereinigt sind, deren Werth augenscheinlich mit m übereinstimmt. Desgleichen findet die fortgesetzte Wiederholung des Processes (𝔅) ihren Abschluss, sobald ein Kettenbruch mit lauter, der Einheit gleichen Theilnennern hergestellt ist, deren Anzahl dann offenbar mit m zusammenfällt. Indem wir also jetzt noch berücksichtigen, dass der m^{te} Näherungsbruch des schematischen Kettenbruches I für

$$c_1=c_2=\ldots=c_r=\ldots=c_m=1$$

— unter α, β die beiden irrationalen Zahlen:

$$(\rho)\ \ldots\ \alpha=\frac{1+\sqrt{5}}{2},\ \beta=\frac{1-\sqrt{5}}{2}$$

verstanden — gemäss einer bereits früher verwertheten[1] Formel allgemein den Nenner:

$$(14)\ldots\ e_m=\frac{\alpha^{m+1}-\beta^{m+1}}{\sqrt{5}}$$

besitzt, resultirt als Erledigung des vorgelegten Problems der Satz:

(𝔈) Verwandelt man sämmtliche Kettenbrüche von gleicher Theilnennersumme: m in gemeine Brüche, so liegen die Nenner der letzteren ausnahmslos zwischen den Grenzen: $(m-1)$ und: (e_m+1).

Die weitere Verwerthungsweise dieses Satzes erscheint durch die Überlegung bestimmt, dass speciell den charakteristischen

[1] Hiebei muss in erster Linie auf die merkwürdige topologische Bedeutung von e_m als Umlaufszahl behufs Herstellung von möglichst einfach gebauten Knotenverbindungen (Erfahrungssätze, II S. 581) hingewiesen werden.

Kettenbrüchen aller m-stelligen Zahlen von den Formen: $6l-1$ und $6l+1$ gemäss unseren früheren Ergebnissen lauter gemeine Brüche mit ungeraden Nennern entsprechen. Es sind mithin auch der kleinste und grösste Nenner für alle derartigen Brüche ungerade, so dass sich die Nennergrenzen der letzteren für gerade Werthe von m und e_m noch mehr einengen lassen.

Um jedoch unsere diesbezüglichen Untersuchungen richtig formuliren zu können, bedürfen wir vorerst der Kenntniss eines wesentlichen Merkmales jener Werthreihe:

$$1, 1, 2;\ 3, 5, 8;\ 13, 21, 34;\ \ldots$$

welche kraft (14) die aufeinanderfolgenden Specialisirungen: e_0, e_1, e_2, ... von e_m darstellt. Dasselbe findet seinen mathematischen Ausdruck in den Gleichungen:

$$(15)\ldots\ e_{3n}=2p-1,\ e_{3n+1}=2q-1,\ e_{3n+2}=2r$$

und gilt augenscheinlich von $n=0$ bis $n=\infty$, indem aus (15) für die nächsten drei Reihenglieder die analogen Gleichungen:

$$e_{3n+3}=2(q+r)-1,\ e_{3n+4}=2(q+2r)-1,\ e_{3n+5}=2(2q+3r-1)$$

resultiren. — Dies vorausgeschickt ergibt sich die in Frage stehende Grenzbestimmung auf Grundlage der Sätze (𝔄) und (𝔅) aus der Lösung der beiden Aufgaben:

(a) Es sind unter allen zweigliedrigen Kettenbrüchen von gleicher Theilnennersumme: m diejenigen zu ermitteln, deren erzeugende Brüche den kleinsten ungeraden Nenner besitzen.

(b) Es sind unter sämmtlichen $(m-1)$-gliedrigen Kettenbrüchen von gleicher Theilnennersumme: m diejenigen anzugeben, deren erzeugenden Brüchen speciell für $m=3n+2$ der grösste ungerade Nenner zukommt.

Die Erledigung der ersten Aufgabe kann unmittelbar aus der Thatsache entnommen werden, dass die, den Kettenbrüchen:

$$\cfrac{1}{x+\cfrac{1}{m-x}},\qquad \cfrac{1}{m-x+\cfrac{1}{x}}$$

äquivalenten gemeinen Brüche einen und denselben Nenner:

$$x(m-x)+1=\frac{1}{4}m^2+1-\left(\frac{1}{2}m-x\right)^2$$

besitzen, welcher für $x = 1, 2, 3, \ldots \frac{1}{2}m$ die Werthreihe:

$$m,\ 2m-3,\ 3m-8, \ldots \frac{1}{4}m^2+1$$

durchläuft. Da nämlich ihr zweites Glied bei gerade m m zugleich die kleinste, dieser Werthreihe angehörige ungerade Zahl vorstellt, sind die gesuchten Kettenbrüche[1] offenbar:

$$\frac{1}{2+\cfrac{1}{\cfrac{m-2}{}}} \quad \text{und:} \quad \frac{1}{\cfrac{m-2}{2}+\cfrac{1}{2}},$$

wonach für (α) eine oder zwei Lösungen bestehen, je nachdem m gleich oder grösser als 4 ist.

Etwas weitläufiger gestaltet sich die Discussion der zweiten Aufgabe, bei welcher wir am zweckmässigsten von der, den Substitutionen:

$$n = m;\ c_1 = c_2 = \ldots = c_r = \ldots = c_m = 1$$

correspondirenden Specialform der Relation (12):

$$N'_{m-1} = N_m - N_{r-2}[N_{m-r-2}]$$

ausgehen. Dieselbe liefert, da N_m, N_{r-2}, $[N_{m-r-2}]$ hier mit e_m, e_{r-2}, e_{m-r-2} zusammenfallen, für N'_{m-1} ursprünglich die Definitionsgleichung:

$$(16) \ldots N'_{m-1} = e_m - e_{r-2}e_{m-r-2},$$

ist also mit Hilfe der kraft (14) für e_m, e_{r-2}. e_{m-r-2} bestehenden Ausdrücke in:

$$N'_{m-1} = \frac{1}{5}\alpha^{m-2}(\alpha^3\sqrt{5}-1) - \frac{1}{5}\beta^{m-2}(\beta^3\sqrt{5}+1) +$$
$$+ \frac{1}{5}(\alpha\beta)^{r-1}(\alpha^{m-2r}+\beta^{m-2r})$$

transformirbar, so dass sich N'_{m-1} nach Einführung der aus (ρ) entspringenden Beziehungen:

---

[1] Zufolge (𝔅) besitzen speciell für $m=4$ noch zwei dreigliedrige und ein viergliedriger Kettenbruch mit den Theilnennern:

$$1, 1, 2;\ 2, 1, 1;\ 1, 1, 1, 1,$$

ferner allgemein für $m>4$ vier dreigliedrige und zwei viergliedrige Kettenbrüche mit den Theilnennern:

$1, 1, m-2;\ m-2, 1, 1;\ 2, m-3, 1;\ 1, m-3, 2;\ 1, 1, m-3, 1;\ 1, m-3, 1, 1$ ebenfalls Erzeugungsbrüche mit dem gemeinsamen Nenner: $2m-3$.

$$(\sigma)\ldots\begin{cases}\alpha\beta=-1,\ \alpha^3\sqrt{5}-1=2(2+\sqrt{5})=2\alpha^3\\ \beta^3\sqrt{5}+1=-2(2-\sqrt{5})=-2\beta^3\end{cases}$$

auch explicit als Function von r:

$$(17)\ldots N'_{m-1}=\frac{1}{5}\{2(\alpha^{m+1}+\beta^{m+1})+(-1)^{r-1}(\alpha^{m-2r}+\beta^{m-2r})\}$$

definiren lässt, wodurch einstweilen die Frage nach dem Werthe des grössten ungeraden Nenners einer directen Beantwortung fähig wird.

Gemäss der Formel:

$$\alpha^{2r-m}+\beta^{2r-m}=\frac{\beta^{m-2r}+\alpha^{m-2r}}{(\alpha\beta)^{m-2r}}=(-1)^{2r-m}(\alpha^{m-2r}+\beta^{m-2r})$$

bleiben sowohl in (16) als in (17) bei einer Vertauschung von r mit $m-r$ die ursprünglichen Functionswerthe erhalten, d. h. es haben die, den verschiedenen $(m-1)$-gliedrigen Kettenbrüchen zugehörigen Erzeugungsbrüche mit den Nennern: N'_{m-1} paarweise gleiche Nenner. Unter den letzteren ist dann, da N'_{m-1} gemäss (17) bei ungeradem r eine Summe, bei geradem r eine Differenz zweier wesentlich positiver Grössen repräsentirt, offenbar jener Nenner der grösste, für welchen der einzige von r abhängige Bestandtheil:

$$(-1)^{r-1}(\alpha^{m-2r}+\beta^{m-2r})$$

seinen grössten Werth erhält, was für $r=1$ und $r=m-1$ der Fall ist. Weil jedoch die, den beiden diesbezüglichen Kettenbrüchen mit den Theilnennern:

$$2, 1, 1, 1, \ldots 1;\quad 1, 1, 1, \ldots 1, 2$$

äquivalenten gemeinen Brüche zufolge (𝔄) wieder den auszuschliessenden geraden Nenner: e_m besitzen, liefert erst das nächste Paar ungerader Substitutionen: $r=3$, $r=m-3$ jene zwei $(m-1)$-gliedrigen Kettenbrüche:[1]

[1] Gemäss (𝔄) existiren für jede hier in Betracht kommende Specialisirung von m noch vier $(m-2)$-gliedrige und zwei $(m-3)$-gliedrige Kettenbrüche von der gewünschten Beschaffenheit, deren Theilnennern speciell für $m=5$ die Werthreihen:

$$2, 2, 1;\ 1, 1, 3;\ 3, 1, 1;\ 1, 2, 2;\ 2, 3;\ 3, 2,$$

hingegen für $m>5$ die Werthreihen:

$$2, 2, 1, \ldots 1;\quad 1, 1, 2, 1, \ldots 1, 2;\quad 2, 1, \ldots 1, 2, 1, 1;$$
$$1, \ldots 1, 2, 2;\quad 2, 2, 1, \ldots 1, 2;\quad 2, 1, \ldots 1, 2, 2 \text{ entsprechen.}$$

$$\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{2+\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{\ddots+\cfrac{1}{1}}}}}}$$ und: $$\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{\ddots+\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{2+\cfrac{1}{1+\cfrac{1}{1}}}}}},$$

für welche der gemeinsame Nenner ihrer erzeugenden Brüche:

$$e_m - e_{m-5} = e_{3n+2} - e_{3n-3}$$

als Differenz einer geraden und ungeraden Zahl zugleich den grössten ungeraden Nenner vorstellt.

Indem wir nunmehr den Satz (𝔈) und seine ergänzenden Zusätze topologisch interpretiren, ergibt sich mit Rücksichtnahme auf den Ausgangspunkt unserer diesbezüglichen Untersuchungen das erste der beiden noch in Frage stehenden topologischen Gesetze in folgender Fassung:

(VII) Die Umlaufszahlen aller, aus je m-einfachen Knoten gebildeten stabilen Knotengruppen liegen zwischen zwei, durch die Gleichungen:

$$u_0 = \begin{cases} m-1 \\ 2m-4 \end{cases} \Bigg| \begin{matrix} m \text{ ungerade} \\ m \text{ gerade} \end{matrix}, \qquad u_1 = \begin{cases} e_m+2 \\ e_m - e_{m-5}+2 \end{cases} \Bigg| \begin{matrix} m \equiv 3n,\ 3n+1 \\ m \equiv 3n+2 \end{matrix}$$

bestimmten Grenzen: u_0, u_1, deren jeweilige Werthe ausschliesslich Functionen der Zahl: m sind.

Als specielle Erläuterung von (VII) diene die nachstehende Tabelle, welche für sämmtliche, in unserer Tafel der stabilen Knotengruppen vertretenen Specialisirungen[1] von m sowohl die aus (VII) resultirenden Werthe von u_0, u_1 als auch die auf Grundlage meiner topologischen Experimente abgeleiteten kleinsten und grössten Werthe: u', u'' der betreffenden Umlaufszahlen sammt deren coordinirten Primzahlen: Z angibt:

---

[1] Hieraus wird ersichtlich, dass ich, um alle stabilen Knotengruppen mit weniger als sechzehn einfachen Knoten kennen zu lernen, zu sämmtlichen, zwischen 2 und 989 gelegenen Umlaufszahlen: u mit Hilfe meiner symbolischen Recursionsformeln die Typengleichungen der, diesen Umlaufszahlen für $\rho=1$ und $\rho=u-1$ entsprechenden secundären transformirten Knotenverschlingungen aufstellen musste. Behufs Sicherung von anderweitigen Inductionsschlüssen habe ich jedoch meine Rechnungen in der

m	u_0	u'	Z	u''	Z	u_1	m	u_0	u'	Z	u''	Z	u_1
3	2	3	5	4	7	5	10	16	30	991	90	853	91
4	4	5	11	6	13	7	11	10	58	1063	132	1621	133
5	4	7	23	8	19	9	12	20	86	3049	234	2731	235
6	8	9	47	14	43	15	13	12	78	7297	377	6827	379
7	6	16	73	21	107	23	14	24	184	8677	547	11093	557
8	12	23	227	32	181	33	15	14	56	16447	883	21803	989
9	8	15	383	50	331	57	16	28	190	33013	1597	43691	1599

Deuten wir anderseits mit Bezugnahme auf die Gleichung (2) und jenen Inductionsschluss, dessen Umkehrung den Algorithmus (A) geliefert hat, die Resultate unserer letzten Untersuchungen auch arithmetisch, so resultirt der für weitere zahlentheoretische Betrachtungen grundlegende Satz:

(F) Sämmtliche von 2^{m-1} bis 2^m vorkommende Zahlen von der Gestalt: $6l \pm 1$ sind ungeraden, zwischen den Grenzen:

$$g_0 = \begin{cases} m-1 \\ 2m-4 \end{cases} \Bigg| \begin{matrix} m \text{ ungerade} \\ m \text{ gerade} \end{matrix}, \quad g_1 = \begin{cases} e_m+1 \\ e_m - e_{m-5}+1 \end{cases} \Bigg| \begin{matrix} m = 3n,\ 3n+1 \\ m = 3n+2 \end{matrix}$$

enthaltenen Zahlen coordinirbar und lassen sich daher mit Hilfe des Algorithmus (A) auch umgekehrt aus den, von g_0 bis g_1 auftretenden ungeraden Zahlen in den Formen der beiden dyadischen Producte: D', D'' ableiten, wobei zugleich alle, zwischen 2^{m-1} und 2^m liegenden Primzahlen: Z der zweiten und dritten Gruppe als ebensolche Producte gewonnen werden.

Entsprechend der Thatsache, dass die einer gegebenen ungeraden Zahl: N vermöge des Algorithmus (A) charakteristischen Kettenbrüche sehr verschiedene Theilnennersummen aufweisen können, fallen hiebei die von den Grenzen g_0 und g_1 umschlossenen Gruppen ungerader Zahlen für die aufeinanderfolgenden

---

Folge noch bis zur Umlaufszahl: 2^{10} ausgedehnt, so dass 1023 die grösste ungerade Zahl ist, deren beide topologisch coordinirte Primzahlen:

$$Z' = 42407 = 1010^2 101^2 010^2 1^3 \ldots (N' = 647)$$
$$Z'' = 55897 = 1^2 01^2 010^2 101^2 0^2 1 \ldots (N'' = 376)$$

ich gegenwärtig kenne. Ebensoweit reicht auch nach meinen Erfahrungen die Giltigkeit des fünften und sechsten topologischen Gesetzes.

Specialisirungen von m theilweise zusammen, wonach zur Herstellung sämmtlicher, zwischen 2^2 und 2^m vorhandenen Zahlen von den Formen: $6l-1$ und $6l+1$ im Allgemeinen stets weniger ungerade Zahlen benöthigt werden, als solche zwischen 2 und g_1 vorkommen.[1]

Bezeichnen wir also die Anzahl der letzteren mit A_m, so besitzen die Quotienten aus der jeweiligen Anzahl der erzeugenden Zahlen und den Anzahlen: $\Theta'(2^m)$, $\Theta''(2^m)$ der erzeugten Zahlen von den angeführten Formen die oberen Grenzen:

$$\varkappa'_m = \frac{A_m}{\Theta'(2^m)}, \quad \varkappa''_m = \frac{A_m}{\Theta''(2^m)},$$

welche zufolge der unmittelbar evidenten Gleichheit ihrer Nenner jedesmal einen gemeinsamen Werth: $\varkappa_m$ erhalten. Seine allgemeine Definition als Function von m erfordert im Ganzen vier Formeln, da einerseits A_m zwei, den beiden Werthformen von g_1 entsprechende Darstellungen:

$$(18)\ldots A_m = \begin{cases} \frac{1}{2}(e_m - 1) & m = 3n,\ 3n+1 \\ \frac{1}{2}(e_m - e_{m-5} - 1) & m = 3n+2 \end{cases}$$

[1] Da nämlich die Exponentensummen der dyadischen Producte: D', D'' für die zwischen 2^2 und 2^m enthaltenen Zahlen von der Gestalt: $6l \pm 1$ auf die Werthe: 3, 4, ... $m-1$, m beschränkt bleiben, fehlen in der Reihe der erzeugenden Zahlen von Fall zu Fall jene, für welche alle Theilnennersummen: $[m]$ ihrer coordinirten Kettenbrüche grösser als m sind. Auf solche Art entstehen die ersten derartigen Lücken für $m = 9, 10, 11$, indem $[m]$ für die coordinirten Kettenbrüche von 51, 53 resp. 77, 83, 85, 87 (vergl. Erfahrungssätze, II, S. 571—580) nicht unter 10 resp. 11, ferner für jene von 113, 125, 127 nicht unter 12 sinkt. Man bedarf daher zunächst in den drei angeführten Specialfällen nur 25, 40 und 62 ungerade Zahlen, um alle, von 1 bis 2^9, 2^{10}, 2^{11} vorkommenden Zahlen von der Form: $6l \pm 1$ erzeugen zu können, wobei für $m = 9$ die Zahlen 45, 47, 55, ferner für $m = 10, 11$ die Zahl 73 resp. 129 lediglich zur Hervorbringung der zusammengesetzten Zahlen:

365, 403 (45); 299, 343, 425, 469 (47); 341, 427 (55);
667, 869 (73); 1355, 1387, 1685, 1717 (129)

verwendet werden. Ungleich lückenhafter wird die Reihe der erzeugenden Zahlen für grössere Werthe von m, ohne dass es jedoch vorläufig möglich scheint, die jeweilige Anzahl ihrer übrig bleibenden Glieder allgemein in Function von m auszudrücken.

besitzt, anderseits der Divisor von A_m gemäss einfachen, an die Relationen (ν) anknüpfenden Schlüssen, je nachdem m ungerade oder gerade ist, mit:

$$\frac{1}{3}(2^{m-1}-1) \text{ oder } \frac{2}{3}(2^{m-2}-1)$$

identisch wird. Auf Grundlage dieser Gliederung resultirt für die in Frage stehenden Darstellungen der Grösse $\varkappa_m$ nach Einführung der beiden Hilfsfunctionen:

$$\omega'(m)=\frac{1+\sqrt{5}}{2\sqrt{5}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^m-\frac{1-\sqrt{5}}{2\sqrt{5}}\left(\frac{\beta}{2}\right)^m-\frac{1}{2^m},$$

$$\omega''(m)=\frac{3+2\sqrt{5}}{\sqrt{5}}\left(\frac{\beta}{2}\right)^m-\frac{3-2\sqrt{5}}{\sqrt{5}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^m-\frac{1}{2^m}$$

das viergliedrige Gleichungssystem:

m ungerade.	m gerade.
$m=\begin{cases}3n,\\3n+1\end{cases}\ldots\varkappa_m=\frac{3\omega'(m)}{1-2^{1-m}},$	$m=\begin{cases}3n,\\3n+1\end{cases}\ldots\varkappa_m=\frac{3\omega'(m)}{1-2^{2-m}},$
$m=3n+2\ldots\varkappa_m=\frac{3\omega''(m)}{1-2^{1-m}},$	$m=3n+2\ldots\varkappa_m=\frac{3\omega''(m)}{1-2^{2-m}},$

dessen Discussion unter Berücksichtigung der beiden, fast unmittelbar evidenten Transformationsgleichungen:

$$\left(\frac{\alpha}{2}\right)^m=e^{-m\log(\sqrt{5}-1)},\quad\left(\frac{\beta}{2}\right)^m=(-1)^m e^{-m\log(\sqrt{5}+1)}$$

noch folgenden arithmetischen Satz vermittelt:

(G) Dividirt man die Anzahl jener Zahlen, aus welchen alle, zwischen 2^2 und 2^m vorhandenen Zahlen von den Formen: $6l-1$ und $6l+1$ ableitbar sind, durch die Anzahlen: $\Theta'(2^m)$, $\Theta''(2^m)$ der letzteren, so erhält die gemeinsame obere Grenze: $\varkappa_m$ beider Quotienten speciell für $m=3$ und $m=4$ den Werth: 1, nimmt jedoch bei weiterer Vergrösserung von m mit wachsender Geschwindigkeit ab und verschwindet für $m=\infty$ in dem Sinne, dass zugleich mit $\varkappa_m$ das Product: $m^p\varkappa_m$ für jeden positiven endlichen Werth von p gleich Null wird.

Das Gleiche gilt natürlich von dem Quotienten aus A_m und der **gesammten Anzahl** der von 2^2 bis 2^m vorkommenden Zahlen von der Gestalt: $6l\pm1$, indem dessen Werth allgemein mit $\frac{1}{2}\varkappa_m$ zusammenfällt.

Da endlich — unter $\vartheta(x)$ eine **wesentlich positive**, als endliche oder unendliche Reihe auftretende Function von x gedacht — das Verhältniss von A_m zu jedem Ausdrucke von der Form:

$$(19)\ldots\ \Lambda(x)=\frac{x}{\log x}\{1+\vartheta(x)\}$$

für $x=2^m$ und $m=\infty$ ebenfalls in eine unendlich kleine Grösse von unendlich hoher Ordnung übergeht, wird auch der **numerische Betrag** des Quotienten:

$$(20)\ldots\ \lambda_m=\frac{A_m}{\theta'(2^m)+\theta''(2^m)}=\frac{A_m}{\theta(2^m)-2}$$

für alle, unter die Form (19) subsumirbaren Darstellungen[1] von $\vartheta(x)$ **bei zunehmendem** m **verhältnissmässig rasch sehr klein**, welche Eigenschaft bereits für praktisch noch in Betracht kommende Specialisirungen von m in auffälliger Weise hervortritt.

---

[1] Hieher gehören in erster Linie die, mit einer einzigen, in der Folge von **Gauss** (s. den II. Band der Gesammtausgabe seiner Werke, S. 445, 446) näher untersuchten numerischen Bestimmung: $A=1.08366$ versehene empirische Formel von **Legendre** (vergl. dessen Théorie des nombres, troisième édition, tome II, p. 65):

$$\theta(x)=\frac{x}{\log x-A}=\frac{x}{\log x}\left\{1+\frac{A}{\log x}+\frac{A^2}{(\log x)^2}+\ldots\right\}$$

und die gleichfalls empirisch gefundene Näherungsformel von **Meisse** (Jahresbericht über die Ober-Realschule in Kiel während des Schuljahres 1883/84, S. 6):

$$\theta(x)=\frac{x}{\log x}\left\{1+\frac{1!}{\log x}+\frac{2!}{(\log x)^2}+\ldots+\frac{(q-1)!}{(\log x)^{q-1}}+\frac{k(q!)}{(\log x)^q}\right\},$$

in welcher q die grösste, in $\sqrt{\log x}$ enthaltene ganze Zahl bedeutet, und k eine für grössere Werthe von x **wesentlich positive**, gegenüber $(\log x)^q$ **relativ sehr klein** bleibende Grösse vorstellt. — In Hinblick auf die keines weiteren Commentares bedürftige Gleichung:

Zur vorläufigen Detaillirung dieses merkwürdigen Verhaltens von λ_m mögen die bekannten numerischen Werthe[1] von $\theta(1000)$, $\theta(32000)$, $\theta(10^6)$ und $\theta(10^9)$, nämlich:

$$168, \quad 3432, \quad 78498, \quad 50847478$$

nebst einem von Meissel einstweilen provisorisch festgestellten Resultate,[2] gemäss welchem $\theta(10^{12})$ jedenfalls grösser als 37607 Millionen ist, in der Weise benützt werden, dass man die angegebenen Zahlen der Reihe nach in λ_{10}, λ_{15}, λ_{20}, λ_{30}, λ_{40} an Stelle der ausnahmslos grösseren numerischen Werthe von:

$$\theta(2^{10}) = \theta(1024), \quad \theta(2^{15}) = \theta(32768), \quad \theta(2^{20}) = \theta(1048576)$$
$$\theta(2^{30}) = \theta(1073741824), \quad \theta(2^{40}) = \theta(1099511627776)$$

substituirt. Die hieraus resultirenden Ungleichheiten:

$$\lambda_{10} < 0{\cdot}2650602, \quad \lambda_{15} < 0{\cdot}1437318, \quad \lambda_{20} < 0{\cdot}0634300,$$
$$\lambda_{30} < 0{\cdot}0132383, \quad \lambda_{40} < 0{\cdot}0022015.$$

$$\int \frac{dx}{\log x} = \frac{x}{\log x}\left\{1 + \frac{1!}{\log x} + \frac{2!}{(\log x)^2} + \ldots + \frac{(n-1)!}{(\log x)^{n-1}} + \right.$$
$$\left. + \frac{n!\log x}{x}\int \frac{dx}{(\log x)^{n+1}}\right\}$$

lassen sich ferner auch die bekannten, von Gauss und Gram herrührenden approximativen Darstellungen von $\theta(x)$:

$$\theta(x) = \mathrm{Li}(x), \quad \theta(x) = \mathrm{Li}(x) - \frac{1}{2}\mathrm{Li}(\sqrt{x}) - \frac{1}{3}\mathrm{Li}(\sqrt[3]{x})\ldots$$

in dieselbe Kategorie von Formeln einbeziehen, während gewisse, von L. Gegenbauer (s. dessen im LXXXIX. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften publicirte Abhandlung: „Zahlentheoretische Relationen," S. 841—849 unter Hinzuziehung einer „arithmetischen Notiz" desselben Autors im XCV. Bande der Sitzungsberichte, S. 292) aufgefundene allgemeine Beziehungen sowie die in den letzteren als Specialfälle enthaltenen Formeln von R. Lipschitz und J. Sylvester in formaler Hinsicht wesentlich neue Darstellungen von $\theta(x)$ begründen.

[1] Die dritte und vierte Zahl sind zuerst von Meissel (s. ausser dessen früher citirter Arbeit noch die im 25. Bande der „Math. Annalen" veröffentlichte Abhandlung: „Berechnung der Menge von Primzahlen, welche innerhalb der ersten Milliarde natürlicher Zahlen vorkommen," S. 256) mit Hilfe seiner mathematisch strengen Recursionsformel für $\theta(x)$ gewonnen worden.

[2] Dasselbe wurde mir von Herrn Director Meissel in Beantwortung einer diesbezüglichen Anfrage vor Kurzem brieflich mitgetheilt, wofür ich an dieser Stelle geziemend danke.

exemplificiren zur Genüge die Abnahme von λ_m bei wachsendem m, und da der numerische Werth von λ_m schon für $m=10$ weniger als $\frac{1}{3}$ beträgt, entfallen bereits auf jede der von 2 bis 90 vorkommenden ungeraden Zahlen — selbst bei Beschränkung auf die zwischen 4 und 1024 enthaltenen Primzahlen — im Mittel mehr als drei der letzteren, wonach die meisten ungeraden Zahlen ausser ihren topologisch-arithmetisch coordinirten Primzahlen auch rein arithmetisch, d. h. ausschliesslich durch den Algorithmus (*A*) zugeordnete Primzahlen besitzen müssen.

Diese Folgerung gewinnt trotz ihrer unbestimmten Fassung speciell für die vorliegende Arbeit deshalb eine besondere Bedeutung, weil, falls einer gegebenen ungeraden Zahl: N wirklich mehr als zwei Primzahlen zugehören, sofort die Frage discutirbar wird, unter welchen Bedingungen eine der Zahl: N arithmetisch coordinirte Primzahl derselben gleichzeitig topologisch coordinirt erscheint.

Die Entscheidung hierüber kann der Natur der Sache nach vorläufig nur empirisch und infolge dessen nur innerhalb bestimmter Grenzen erfolgen, indem man sämmtliche, zwischen 2^2 und einer willkürlich gewählten Potenz von 2 enthaltenen Primzahlen in dyadische Producte und die aus den Exponenten der letzteren gebildeten Kettenbrüche in gemeine Brüche verwandelt, deren Nenner dann ihrerseits den Eintheilungsgrund für die Systemisirung der bearbeiteten Primzahlen liefern.

Die Resultate meiner diesbezüglichen Rechnungen, welche ich, um die gestellte Frage auf hinlänglich breiter empirischer Grundlage beantworten zu können, mit allen, von 2^2 bis $2^{14}=16384$ vorkommenden Primzahlen vorgenommen habe, finden sich in der nachstehenden Tabelle übersichtlich gruppirt, wobei wie in der ersten Tafel alle der Einheit gleichen Exponenten durch Punkte gekennzeichnet wurden. Ausserdem enthält die Tabelle auch die Anzahlen: z', z'' der, zwischen 4 und jeder, die Zahl: 16384 nicht überschreitenden oberen Grenze enthaltenen Primzahlen von den Formen: $6l-1$ und $6l+1$, behufs deren Trennung gemäss früheren Ergebnissen lediglich die, den einzelnen Exponentenreihen beigefügten Werthe von $\bar{N}$ in Betracht zu ziehen waren.

z'	z''	Z	Expon.	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Expon.	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Expon.	$\bar{N}$	N
1	—	5	●●●	2	3	—	23	223	2●5	3	17	—	44	487	4, 2, 3	9	31
—	1	7	3	1	3	24	—	227	3, 3, 2	10	23	48	—	491	4●●●2	14	37
2	—	11	●●2	2	5	—	24	229	3, 2●●●	17	27	—	45	499	5, 2, 2	11	27
—	2	13	2●●	3	5	25	—	233	3●●2●	18	25	49	—	503	5●3	6	23
3	—	17	●3●	4	5	26	—	239	3●4	4	19	50	—	509	7●●	8	15
—	3	19	●2, 2	3	7	—	25	241	4, 3●	13	17	51	—	521	●5●2●	20	27
4	—	23	●●3	2	7	27	—	251	5●2	6	17	—	46	523	●5●●2	13	33
5	—	29	3●●	4	7	28	—	257	●7●	8	9	—	47	541	●4, 3●●	21	37
—	4	31	5	1	5	29	—	263	●5, 3	6	19	—	48	547	●3●3, 2	19	43
—	5	37	●2●●●	7	11	30	—	269	●4, 2●●	16	27	52	—	557	●3●●2●●	32	55
6	—	41	●●●2●	8	11	—	26	271	●4, 4	5	21	53	—	563	●3, 2, 2, 2	22	53
—	6	43	●●●●2	5	13	—	27	277	●3●●●●●	23	37	54	—	569	●3, 3, 2●	30	43
7	—	47	●●4	2	9	31	—	281	●3, 2, 2●	22	31	—	49	571	●3, 3●2	17	47
8	—	53	2●●●●	8	13	—	28	283	●3, 2●2	13	35	—	50	577	●2●5●	23	27
9	—	59	3●2	4	11	32	—	293	●2●2●●●	26	41	55	—	587	●2●2●●2	26	67
—	7	61	4●●	5	9	—	29	307	●2, 2,2,2	17	41	56	—	593	●2●●●3●	40	51
—	8	67	●4, 2	5	11	33	—	311	●2, 2●3	10	37	57	—	599	●2●●●●3	18	65
10	—	71	●3, 3	4	13	—	30	313	●2, 3, 2●	23	33	—	51	601	●2●●2, 2●	43	61
—	9	73	●2●2●	11	15	34	—	317	●2, 4●●	16	29	—	52	607	●2●●5	7	39
—	10	79	●2, 4	3	13	—	31	331	●●●2●●2	19	49	—	53	613	●2, 2, 2●●●	41	65
11	—	83	●●●2, 2	8	19	—	32	337	●●●●●3●	29	37	58	—	617	●2, 2●2●	44	61
12	—	89	●●2, 2●	12	17	35	—	347	●●●●2●2	18	49	—	54	619	●2, 2●●2	27	71
—	11	97	2, 4●	9	11	—	33	349	●●●●3●●	23	41	—	55	631	●2, 3●3	13	49
13	—	101	2, 2●●●	12	19	36	—	353	●●2, 4●	22	27	59	—	641	●●●6●	20	23
—	12	103	2, 2, 3	5	17	37	—	359	●●2, 2, 3	12	41	—	56	643	●●●5, 2	17	37
14	—	107	2●●●2	8	21	—	34	367	●●2●4	7	33	60	—	647	●●●4, 3	14	45
—	13	109	2●2●●	11	19	—	35	373	●●3●●●●	25	41	61	—	653	●●●3, 2●●	36	61
15	—	113	3, 3●	10	13	—	36	379	●●4●2	11	31	62	—	659	●●●2●2, 2	30	71
—	14	127	7	1	7	38	—	383	●●7	2	15	—	57	661	●●●2●●●●●	49	79
16	—	131	●5, 2	6	13	39	—	389	2, 4●●●	20	31	—	58	673	●●●●●4●	37	45
17	—	137	●3●2●	14	19	—	37	397	2, 3, 2●●	23	39	63	—	677	●●●●●2●●●	50	79
—	15	139	●3●●2	9	23	40	—	401	2, 2●3●	26	33	64	—	683	●●●●●●●●2	34	89
18	—	149	●2●●●●●	18	29	—	38	409	2, 2,2,2●	29	41	—	59	691	●●●●2, 2, 2	31	75
—	16	151	●2●●3	7	25	41	—	419	2●●3, 2	18	41	65	—	701	●●●●4●●	28	51
—	17	157	●2, 3●●	13	23	—	39	421	2●●2●●●	31	49	—	60	709	●●2, 3●●●	39	61
—	18	163	●●●3, 2	11	25	42	—	431	2●●●4	8	37	66	—	719	●●2, 2, 4	12	53
19	—	167	●●●2, 3	8	27	—	40	433	2●2, 3●	27	35	—	61	727	●●2●●●3	19	69
20	—	173	●●●●2●●	18	31	—	41	439	2●2●3	11	41	—	62	733	●●2●3●●	33	59
21	—	179	●●2, 2, 2	12	29	43	—	443	2●3●2	14	39	—	63	739	●●3, 3, 2	23	53
—	19	181	●●2●●●●	19	31	44	—	449	3, 5●	16	19	67	—	743	●●3, 2, 3	16	55
22	—	191	●●6	2	13	—	42	457	3, 2●2●	27	37	—	64	751	●●3●4	9	43
—	20	193	2, 5●	11	13	45	—	461	3, 2, 2●●	24	41	—	65	757	●●4●●●●	31	51
23	—	197	2, 3●●●	16	25	—	43	463	3, 2, 4	7	31	68	—	761	●●5, 2●	24	35
—	21	199	2, 3, 3	7	23	46	—	467	3●●2, 2	18	43	—	66	769	2, 7●	15	17
—	22	211	2●●2, 2	13	31	47	—	479	3●5	4	23	69	—	773	2, 5●●●	24	37

z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
—	67	787	2, 302, 2	25	59	—	89	1093	●303●●●	43	67
70	—	797	2, 3, 3●●	30	53	93	—	1097	●302●2●	52	71
71	—	809	2, 2●●●2●	50	69	94	—	1103	●302, 4	14	61
—	68	811	2, 2●●●●2	31	81	95	—	1109	●3●●●●●●●	60	97
72	—	821	2, 2, 2●●●●	46	75	—	90	1117	●3●●3●●	41	73
—	69	823	2, 2, 203	17	63	—	91	1123	●3, 2, 3, 2	31	71
73	—	827	2, 2, 302	22	61	—	92	1129	●3, 2●●2●	57	79
—	70	829	2, 2, 4●●	27	49	96	—	1151	●3, 7	4	29
74	—	839	2●●3, 3	18	59	—	93	1153	●2●6●	27	31
—	71	853	2●●●●●●●●	55	89	97	—	1163	●2●3●●2	34	87
75	—	857	2●●●2, 2●	50	71	—	94	1171	●2●2●2, 2	41	97
—	72	859	2●●●2●2	29	79	98	—	1181	●2●2, 3●●	48	85
76	—	863	2●●●5	8	45	99	—	1187	●2●●●3, 2	40	91
—	73	877	2●2●2●●	41	71	100	—	1193	●2●●●●●2●	76	105
77	—	881	2●3, 3●	36	47	—	95	1201	●2●●2, 3●	61	79
—	74	883	2●3, 2, 2	25	61	—	96	1213	●2●●4●●	39	71
78	—	887	2●3●3	14	53	101	—	1217	●2, 2, 5●	38	45
—	75	907	3, 3●●2	23	59	102	—	1223	●2, 2, 3, 3	24	79
79	—	911	3, 3, 4	10	43	103	—	1229	●2, 2, 2, 2●●	58	99
—	76	919	3, 2●●3	17	61	—	97	1231	●2, 2, 2, 4	17	75
80	—	929	3●●4●	32	39	—	98	1237	●2, 2●●●●●	71	115
—	77	937	3●●●●2●	47	65	—	99	1249	●2, 3, 4●	43	53
81	—	941	3●●●2●●	40	69	104	—	1259	●2, 3●●●2	36	95
82	—	947	302, 2, 2	26	63	105	—	1277	●2, 6●●	22	41
83	—	953	3●3, 2●	34	49	—	100	1279	●2, 8	3	25
—	78	967	4, 3, 3	13	43	106	—	1283	●●●6, 2	20	43
84	—	971	4, 2●●2	22	57	107	—	1289	●●●4●2●	48	65
85	—	977	4●●3●	32	41	—	101	1291	●●●4●●2	31	79
86	—	983	4●●●3	14	51	—	102	1297	●●●3●3●	53	67
—	79	991	4●5	5	29	108	—	1301	●●●3●●●●●	64	103
—	80	997	5, 2●●●	27	43	—	103	1303	●●●3●●3	25	89
—	81	1009	6, 3●	19	25	109	—	1307	●●●3, 2●2	36	97
87	—	1013	6●●●●	20	33	110	—	1319	●●●2●2, 3	30	101
88	—	1019	7●2	8	23	—	104	1321	●●●2●●●2●	79	109
—	82	1021	8●●	9	17	—	105	1327	●●●2●●4	19	87
89	—	1031	●7, 3	8	25	111	—	1361	●●●●●●●3●	76	97
—	83	1033	●6●2●	23	31	112	—	1367	●●●●●●●●3	34	123
—	84	1039	●6, 4	7	29	113	—	1373	●●●●●●3●●	60	107
90	—	1049	●5, 2, 2●	32	45	—	106	1381	●●●●2, 2●●●	75	119
—	85	1051	●5, 2●2	19	51	—	107	1399	●●●●3●3	23	87
91	—	1061	●4●2●●●	40	63	114	—	1409	●●2, 6●	32	37
—	86	1063	●4●2, 3	17	57	—	108	1423	●●2, 3, 4	17	73
—	87	1069	●4●●2●●	39	67	115	—	1427	●●2, 2●2, 2	46	109
—	88	1087	●4, 6	5	31	—	109	1429	●●2, 2●●●●●	75	121
92	—	1091	●3●4, 2	24	53	116	—	1433	●●2, 2, 2, 2●	70	99

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
117	—	1439	∞2, 2, 5	12	65	—	133	1753	20202, 20	71	101
—	110	1447	∞20002, 3	31	105	—	134	1759	20205	11	63
118	—	1451	∞2000002	50	131	—	135	1777	204, 30	45	59
—	111	1453	∞20000200	69	119	—	136	1783	20403	17	65
—	112	1459	∞202, 2, 2	45	109	139	—	1787	20502	20	57
—	113	1471	∞206	7	47	—	137	1789	206∞	23	43
119	—	1481	∞3, 2020	62	85	—	138	1801	3, 4020	45	61
—	114	1483	∞3, 2002	39	101	140	—	1811	3, 302, 2	36	85
120	—	1487	∞3, 2, 4	16	71	141	—	1823	3, 3, 5	10	53
—	115	1489	∞30030	57	73	—	139	1831	3, 202, 3	27	91
121	—	1493	∞3000000	66	107	142	—	1847	3, 2, 203	24	89
122	—	1499	∞30202	34	93	—	140	1861	3003000	57	89
123	—	1511	∞4, 2, 3	20	69	—	141	1867	3002002	43	111
124	—	1523	∞5, 2, 2	24	59	143	—	1871	3002, 4	18	79
—	116	1531	∞602	15	43	—	142	1873	30000∞	65	83
—	117	1543	2, 6, 3	13	41	144	—	1877	3000000000	76	123
—	118	1549	2, 5, 200	35	59	—	143	1879	3000003	29	105
125	—	1553	2, 4030	42	53	145	—	1889	302, 40	48	59
126	—	1559	2, 4003	20	71	146	—	1901	3020200	56	97
—	119	1567	2, 4, 5	9	47	147	—	1907	303, 2, 2	34	83
127	—	1571	2, 303, 2	34	77	148	—	1913	304, 20	42	61
—	120	1579	2, 300002	41	107	149	—	1931	4, 3002	30	77
128	—	1583	2, 3004	16	73	—	144	1933	4, 3, 200	43	73
—	121	1597	2, 3, 400	37	67	150	—	1949	4, 2, 300	40	71
129	—	1601	2, 2050	40	47	—	145	1951	4, 2, 5	9	49
130	—	1607	2, 203, 3	26	85	151	—	1973	4020000	52	85
—	122	1609	2, 202020	71	97	152	—	1979	40302	24	67
131	—	1613	2, 202, 200	64	109	—	146	1987	5, 4, 2	21	47
132	—	1619	2, 20002, 2	50	119	—	147	1993	5, 2020	43	59
—	123	1621	2, 20000000	81	131	153	—	1997	5, 2, 200	38	65
—	124	1627	2, 200202	43	117	—	148	1999	5, 2, 4	11	49
133	—	1637	2, 2, 2, 2000	70	111	154	—	2003	5002, 2	28	67
—	125	1657	2, 2, 4, 20	49	71	—	149	2011	50202	23	63
—	126	1663	2, 2, 7	5	37	—	150	2017	6, 40	25	31
134	—	1667	2005, 2	28	61	155	—	2027	60002	20	53
—	127	1669	2004000	51	79	—	151	2029	60200	27	47
—	128	1693	2002, 300	57	101	156	—	2039	703	8	31
135	—	1697	2000040	60	73	—	152	2053	80000	19	29
—	129	1699	200003, 2	47	107	157	—	2063	07, 4	8	33
136	—	1709	20000200	76	131	158	—	2069	0600000	38	61
137	—	1721	20003, 20	66	95	159	—	2081	05040	34	41
—	130	1723	2000302	37	103	—	153	2083	0503, 2	27	61
138	—	1733	202, 3000	62	97	160	—	2087	0502, 3	20	67
—	131	1741	202, 2, 200	65	111	—	154	2089	0500020	53	73
—	132	1747	202002, 2	49	117	161	—	2099	05, 2, 2, 2	32	77

z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
162	—	2111	e5, 6	6	37
—	155	2113	e4e5e	35	41
163	—	2129	e4eee3e	62	79
—	156	2131	e4eee2, 2	45	107
—	157	2137	e4ee2, 2e	67	95
164	—	2141	e4ee3ee	50	89
—	158	2143	e4ee5	11	61
165	—	2153	e4, 2ee2e	70	97
—	159	2161	e4, 3, 3e	53	69
—	160	2179	e3e5, 2	29	63
—	161	2203	e3e2, 2e2	47	127
166	—	2207	e3e2, 5	14	75
167	—	2213	e3eee2eee	88	139
—	162	2221	e3eeee2ee	83	143
168	—	2237	e3ee4ee	50	91
—	163	2239	e3eee6	9	59
169	—	2243	e3, 2, 4, 2	40	89
—	164	2251	e3, 2, 2ee2	53	137
170	—	2267	e3, 2e2e2	48	131
—	165	2269	e3, 2e3ee	61	109
171	—	2273	e3, 3, 4e	56	69
—	166	2281	e3, 3eee2e	77	107
—	167	2287	e3, 3e4	17	81
—	168	2293	e3, 4eeee	59	97
172	—	2297	e3, 5, 2e	46	67
173	—	2309	e2e5eee	50	77
—	169	2311	e2e5, 3	23	73
174	—	2333	e2e3, 3ee	64	113
175	—	2339	e2e2e3, 2	56	127
—	170	2341	e2e2e2eee	97	153
—	171	2347	e2e2eeee2	67	175
176	—	2351	e2e2ee4	26	119
177	—	2357	e2e2, 2eeee	100	163
—	172	2371	e2eee4, 2	51	113
—	173	2377	e2eee2e2e	109	149
178	—	2381	e2eee2, 2ee	98	167
—	174	2383	e2eee2, 4	29	127
—	175	2389	e2eeeeeeeee	123	199
179	—	2393	e2eee2, 2e	112	159
180	—	2399	e2eee5	18	101
181	—	2411	e2ee2eee2	68	179
182	—	2417	e2ee3, 3e	82	107
183	—	2423	e2ee3e3	32	121
—	176	2437	e2, 2, 4eee	69	107
184	—	2441	e2, 2, 3e2e	86	117
185	—	2447	e2, 2, 3, 4	24	103
186	—	2459	e2, 2, 2, 2e2	58	157
—	177	2467	e2, 2ee3, 2	61	139
—	178	2473	e2, 2eeeee2e	115	159
187	—	2477	e2, 2eee2ee	98	169
—	179	2503	e2, 3, 3, 3	33	109
—	180	2521	e2, 3e2, 2e	85	121
188	—	2531	e2, 4, 3, 2	42	97
—	181	2539	e2, 4eee2	45	119
189	—	2543	e2, 4e4	16	77
190	—	2549	e2, 5eeee	54	89
—	182	2551	e2, 5e3	19	73
—	183	2557	e2, 7ee	25	47
191	—	2579	eee4e2, 2	48	113
192	—	2591	eee4, 5	14	73
—	184	2593	eee3e4e	67	81
193	—	2609	eee3, 2, 3e	86	111
—	185	2617	eee3, 3, 2e	83	119
194	—	2621	eee3, 4ee	58	105
195	—	2633	eeee2e2e2e	112	153
—	186	2647	eee2eeee3	49	177
196	—	2657	eee2, 2, 4e	84	103
—	187	2659	eee2, 2, 3, 2	65	149
197	—	2663	eee2, 2, 2, 3	46	157
—	188	2671	eee2, 2e4	27	127
—	189	2677	eee2, 3eeee	97	159
—	190	2683	eee2, 4e2	43	121
198	—	2687	eee2, 7	8	59
—	191	2689	eeeee6e	53	61
199	—	2693	eeeee4eee	82	127
200	—	2699	eeeee3ee2	66	169
—	192	2707	eeeee2ee2, 2	79	187
201	—	2711	eeeee2ee3	50	179
—	193	2713	eeeee2, 2, 2e	121	171
—	194	2719	eeeee2, 5	21	113
202	—	2729	eeeeeeeeee2e	144	199
—	195	2731	eeeeeeeeee2	89	233
203	—	2741	eeeeee2eeee	128	209
—	196	2749	eeeeee4ee	73	133
204	—	2753	eeeee2, 5e	70	83
—	197	2767	eeeee2, 2, 4	31	137
205	—	2777	eeeee2e2, 2e	116	165
206	—	2789	eeeee3, 2eee	100	159
—	198	2791	eeeee3, 2, 3	41	141
—	199	2797	eeeee3e2ee	87	151

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
207	—	2801	●●●●4, 3●	74	97
—	200	2803	●●●●4, 2, 2	51	125
208	—	2819	●●2, 6, 2	32	69
—	201	2833	●●2, 3●3●	83	105
209	—	2837	●●2, 3●●●●●	100	161
210	—	2843	●●2, 3, 2●2	56	151
—	202	2851	●●2, 2●3, 2	63	143
—	203	2857	●●2, 2●●●2●	121	167
211	—	2861	●●2, 2●●2●●	104	179
212	—	2879	●●2, 2, 6	12	77
—	204	2887	●●2●●3, 3	43	141
213	—	2897	●●2●●●●3●	112	143
214	—	2903	●●2●●●●●3	50	181
215	—	2909	●●2●●●3●●	88	157
—	205	2917	●●2●2, 2●●●	109	173
216	—	2927	●●2●2●4	26	123
217	—	2939	●●2●4●2	40	113
—	206	2953	●●3, 3●2●	83	113
218	—	2957	●●3, 3, 2●●	76	129
219	—	2963	●●3, 2●2, 2	62	147
220	—	2969	●●3, 2, 2, 2●	94	133
—	207	2971	●●3, 2, 2●2	55	149
221	—	2999	●●3●2●3	34	127
—	208	3001	●●3●3, 2●	77	111
222	—	3011	●●4, 4, 2	38	85
—	209	3019	●●4, 2●●2	49	127
223	—	3023	●●4, 2, 4	20	89
—	210	3037	●●4●3●●	53	95
224	—	3041	●●5, 4●	46	57
—	211	3049	●●5●●2●	61	85
—	212	3061	●●6●●●●	43	71
—	213	3067	●●7●2	17	49
—	214	3079	2, 7, 3	15	47
225	—	3083	2, 6●●2	28	71
226	—	3089	2, 5●3●	50	63
—	215	3109	2, 4●2●●●	73	115
227	—	3119	2, 4●●4	20	91
—	216	3121	2, 4, 2, 3●	69	89
228	—	3137	2, 3●5●	52	61
—	217	3163	2, 3●●2●2	57	155
229	—	3167	2, 3●●5	16	89
—	218	3169	2, 3, 2, 4●	71	87
—	219	3181	2, 3, 2●2●●	85	147
—	220	3187	2, 3, 3, 2, 2	53	129
230	—	3191	2, 3, 3●3	30	113
231	—	3203	2, 2●5, 2	40	87
232	—	3209	2, 2●3●2●	92	125
—	221	3217	2, 2●2●3●	97	123
233	—	3221	2, 2●2●●●●●	116	187
—	222	3229	2, 2●2, 3●●	83	147
234	—	3251	2, 2●●2, 2, 2	74	179
—	223	3253	2, 2●●2●●●●	117	191
235	—	3257	2, 2●●3, 2●	98	141
—	224	3259	2, 2●●3●2	55	153
—	225	3271	2, 2, 2, 3, 3	41	135
236	—	3299	2, 2, 3, 3, 2	56	129
—	226	3301	2, 2, 3, 2●●●	95	151
—	227	3307	2, 2, 3●●●2	61	161
—	228	3313	2, 2, 4, 3●	71	93
—	229	3319	2, 2, 4●3	27	103
237	—	3323	2, 2, 5●2	32	91
238	—	3329	2●●7●	38	43
—	230	3331	2●●6, 2	33	71
—	231	3343	2●●4, 4	23	97
239	—	3347	2●●3●2, 2	64	151
240	—	3359	2●●3, 5	18	95
—	232	3361	2●●2●4●	85	103
241	—	3371	2●●2●●●●2	80	209
—	233	3373	2●●2●●2●●	111	191
242	—	3389	2●●2, 4●●	70	127
—	234	3391	2●●2, 6	13	83
243	—	3407	2●●●●2, 4	34	149
244	—	3413	2●●●●●●●●●●	144	233
—	235	3433	2●●●2●●2●	129	179
245	—	3449	2●●●4, 2●	82	119
—	236	3457	2●2, 6●	51	59
246	—	3461	2●2, 4●●●	78	121
—	237	3463	2●2, 4, 3	35	113
247	—	3467	2●2, 3●●2	62	159
—	238	3469	2●2, 3, 2●●	89	151
248	—	3491	2●2●●3, 2	68	155
—	239	3499	2●2●●●●●2	79	207
—	240	3511	2●2●2●3	41	153
—	241	3517	2●2●4●●	63	115
249	—	3527	2●3, 3, 3	36	119
—	242	3529	2●3, 2●2●	97	133
250	—	3533	2●3, 2, 2●●	86	147
251	—	3539	2●3●●2, 2	64	153
—	243	3541	2●3●●●●●●	103	167
—	244	3547	2●3●2●2	53	145

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
252	—	3557	204, 2000	76	121	—	268	3919	4002, 4	23	101
—	245	3559	204, 2, 3	31	107	274	—	3923	400002, 2	60	143
—	246	3571	205, 2, 2	37	91	275	—	3929	40002, 20	88	125
253	—	3581	20700	26	49	—	269	3931	4000202	51	139
—	247	3583	209	3	29	—	270	3943	402, 2, 3	33	113
254	—	3593	3, 5020	54	73	276	—	3947	4020002	52	137
—	248	3607	3, 4003	29	103	—	271	3967	407	5	39
—	249	3613	3, 4, 300	55	97	277	—	3989	5, 200000	70	113
255	—	3617	3, 3040	62	75	278	—	4001	50040	50	61
256	—	3623	3, 302, 3	36	121	—	272	4003	5003, 2	39	89
—	250	3631	3, 3004	23	105	279	—	4007	5002, 3	28	95
—	251	3637	3, 3, 20000	89	145	280	—	4013	5000200	62	107
—	252	3643	3, 3, 302	43	119	281	—	4019	502, 2, 2	40	97
257	—	3659	3, 202002	64	165	—	273	4021	5020000	63	103
258	—	3671	3, 200003	44	159	—	274	4027	50302	29	81
—	253	3673	3, 2002, 20	105	149	282	—	4049	60030	46	59
259	—	3677	3, 200300	78	139	—	275	4051	6002, 2	33	79
—	254	3691	3, 2, 20002	65	171	—	276	4057	602, 20	47	67
—	255	3697	3, 2, 3, 30	79	103	283	—	4073	70020	38	53
260	—	3701	3, 2, 30000	86	141	284	—	4079	704	8	39
—	256	3709	3, 2, 500	45	83	285	—	4091	902	10	29
261	—	3719	3004, 3	32	103	—	277	4093	10, 00	11	21
—	257	3727	3003, 4	25	107	—	278	4099	0, 10, 2	11	23
—	258	3733	3002000000	111	179	—	279	4111	08, 4	9	37
—	259	3739	3002, 202	61	165	286	—	4127	07, 5	8	41
262	—	3761	30002, 30	98	127	—	280	4129	0604o	39	47
263	—	3767	3000203	40	149	287	—	4133	0602000	54	85
—	260	3769	30003, 20	91	131	288	—	4139	060002	38	99
264	—	3779	302, 4, 2	48	107	—	281	4153	06, 3, 20	51	73
—	261	3793	3020030	93	119	289	—	4157	06, 400	36	65
265	—	3797	3020000000	108	175	—	282	4159	06, 6	7	43
266	—	3803	3020202	56	153	—	283	4177	0500030	73	93
267	—	3821	3030200	72	125	—	284	4201	05, 20020	83	115
—	262	3823	30304	19	91	290	—	4211	05, 3, 2, 2	44	107
268	—	3833	305, 20	50	73	291	—	4217	05, 4, 20	56	81
—	263	3847	4, 5, 3	21	67	—	285	4219	05, 402	31	87
269	—	3851	4, 4002	38	97	292	—	4229	0404000	64	99
—	264	3853	4, 4, 200	55	93	—	286	4231	0404, 3	29	93
270	—	3863	4, 3003	30	107	293	—	4241	0402030	86	109
—	265	3877	4, 202000	83	131	—	287	4243	040202, 2	63	149
271	—	3881	4, 200020	92	127	294	—	4253	0402, 300	74	131
—	266	3889	4, 2, 2, 30	75	97	295	—	4259	040003, 2	62	141
—	267	3907	4004, 2	41	91	—	288	4261	0400002000	107	169
272	—	3911	4003, 3	32	105	296	—	4271	0400004	28	129
273	—	3917	4002, 200	78	133	—	289	4273	04002, 30	95	123

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
297	—	4283	●4●●302	50	139	319	—	4679	●202●3, 3	56	183
298	—	4289	●4, 2, 5●	60	71	320	—	4691	●2●2●●●2, 2	108	257
—	290	4297	●4, 2, 2●2●	103	141	321	—	4703	●202●●5	26	145
—	291	4327	●4, 3, 2, 3	37	127	322	—	4721	●202, 3, 3●	122	159
299	—	4337	●4, 4, 3●	68	89	—	313	4723	●202, 3, 2, 2	85	207
—	292	4339	●4, 4, 2, 2	47	115	—	314	4729	●202, 4, 2●	107	155
300	—	4349	●4, 6●●	36	67	323	—	4733	●202, 5●●	70	129
—	293	4357	●3●5●●●	63	97	324	—	4751	●2●●●3, 4	40	171
—	294	4363	●3●4●●2	53	135	—	315	4759	●2●●●2●●3	69	247
301	—	4373	●3●3●●●●●	110	177	—	316	4783	●2●●●●●●4	47	217
302	—	4391	●3●2●2, 3	52	175	325	—	4787	●2●●●●2, 2, 2	112	271
303	—	4397	●3●2●●2●●	118	203	—	317	4789	●2●●●●2●●●●	177	289
304	—	4409	●3●2, 3, 2●	108	155	326	—	4793	●2●●●●3, 2●	148	213
305	—	4421	●3●●●3●●●	116	181	327	—	4799	●2●●●●6	18	119
—	295	4423	●3●●●3, 3	51	167	—	318	4801	●2●●2, 5●	97	115
—	296	4441	●3●●●●2, 2●	143	203	—	319	4813	●2●●2, 2, 2●●	147	251
—	297	4447	●3●●●●5	23	129	328	—	4817	●2●●2●●3●	154	197
306	—	4451	●3●●2, 3, 2	78	179	—	320	4831	●2●●2●5	25	143
307	—	4457	●3●●2●●2●	142	197	—	321	4861	●2●●6●●	53	99
308	—	4463	●3●●2●4	32	151	329	—	4871	●2, 2, 5, 3	38	121
309	—	4481	●3, 2, 6●	58	67	330	—	4877	●2, 2, 4, 2●●	100	169
—	298	4483	●3, 2, 5, 2	49	107	331	—	4889	●2, 2, 3, 2, 2●	134	189
310	—	4493	●3, 2, 3, 2●●	102	173	—	322	4903	●2, 2, 2●2, 3	65	219
—	299	4507	●3, 2, 2, 2●2	75	203	—	323	4909	●2, 2, 2●●2●●	147	253
—	300	4513	●3, 2●●4●	101	123	332	—	4919	●2, 2, 2, 2●3	58	215
311	—	4517	●3, 2●●2●●●	136	215	333	—	4931	●2, 2●●4, 2	78	173
—	301	4519	●3, 2●●2, 3	57	193	—	324	4933	●2, 2●●3●●●	139	217
312	—	4523	●3, 2●●●●●2	92	241	334	—	4937	●2, 2●●2●2●	166	227
313	—	4547	●3, 3, 4, 2	56	125	335	—	4943	●2, 2●●2, 4	44	193
—	302	4549	●3, 3, 3●●●	99	155	—	325	4951	●2, 2●●●●3	71	257
—	303	4561	●3, 3●●3●	107	137	—	326	4957	●2, 2●●●3●●	125	223
—	304	4567	●3, 3●●●3	47	171	336	—	4967	●2, 2●2, 2, 3	64	219
314	—	4583	●3, 4, 2, 3	38	131	—	327	4969	●2, 2●2●●2●	165	229
—	305	4591	●3, 4●4	21	101	337	—	4973	●2, 2●2●2●●	138	239
—	306	4597	●3, 5●●●●	71	117	—	328	4987	●2, 2●4●2	57	161
—	307	4603	●3, 6●2	29	83	—	329	4993	●2, 3, 6●	63	73
—	308	4621	●2●5, 2●●	73	123	—	330	4999	●2, 3, 4, 3	43	139
315	—	4637	●2●4, 3●●	80	141	338	—	5003	●2, 3, 3●●2	76	195
—	309	4639	●2●4, 5	19	99	339	—	5009	●2, 3, 2●3●	122	155
316	—	4643	●2●3●3, 2	72	163	—	331	5011	●2, 3, 2●2, 2	89	211
317	—	4649	●2●3●●●2●	140	193	340	—	5021	●2, 3, 2, 3●●	102	181
—	310	4651	●2●3●●●●2	87	227	—	332	5023	●2, 3, 2, 5	23	125
—	311	4657	●2●3, 2, 3●	117	151	341	—	5039	●2, 3●●●4	36	167
—	312	4663	●2●3, 2●3	49	181	342	—	5051	●2, 3●3●2	62	173
318	—	4673	●2●2●5●	86	101	—	333	5059	●2, 4, 4, 2	55	123

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
—	334	5077	e2, 4eeeeee	119	193	367	—	5477	eeeeee2, 2eee	196	311
343	—	5081	e2, 4e2, 2e	106	151	—	355	5479	eeeeee2, 2, 3	81	277
344	—	5087	e2, 4e5	16	93	368	—	5483	eeeeee2e2e2	128	337
345	—	5099	e2, 5eee2	54	143	369	—	5501	eeeeee5ee	86	159
—	335	5101	e2, 5e2ee	73	127	—	356	5503	eeeeee7	13	99
—	336	5107	e2, 6, 2, 2	41	101	370	—	5507	eeee2, 5, 2	70	153
—	337	5113	e2, 7, 2e	47	69	371	—	5519	eeee2, 3, 4	44	189
—	338	5119	e2, 10	3	31	—	357	5521	eeee2, 2e3e	163	207
346	—	5147	eee5, 2e2	54	145	—	358	5527	eeee2, 2ee3	75	269
347	—	5153	eee4e4e	82	99	372	—	5531	eeee2, 2, 2e2	106	287
—	339	5167	eee4ee4	31	141	—	359	5557	eeee2e2eeee	183	299
348	—	5171	eee4, 2, 2, 2	76	183	—	360	5563	eeee2e3e2	85	237
—	340	5179	eee4, 3e2	59	163	—	361	5569	eeee3, 5e	95	113
349	—	5189	eee3e3eee	120	187	373	—	5573	eeee3, 3eee	136	213
—	341	5197	eee3e2, 2ee	131	223	—	362	5581	eeee3, 2, 2ee	141	241
—	342	5209	eee3ee2, 2e	153	217	374	—	5591	eeee3eee3	64	233
—	343	5227	eee3, 2eee2	97	255	—	363	5623	eeee5e3	33	127
350	—	5231	eee3, 2e4	36	169	375	—	5639	ee2, 6, 3	32	101
—	344	5233	eee3, 3, 3e	119	155	—	364	5641	ee2, 5e2e	91	123
351	—	5237	eee3, 3eeee	130	213	—	365	5647	ee2, 5, 4	27	113
352	—	5261	eee2e3, 2ee	134	227	376	—	5651	ee2, 4e2, 2	76	179
353	—	5273	eee2e2, 2, 2e	172	243	—	366	5653	ee2, 4eeeee	125	201
354	—	5279	eee2e2, 5	30	161	377	—	5657	ee2, 4, 2, 2e	120	169
—	345	5281	eee2eee4e	139	169	—	367	5659	ee2, 4, 2e2	71	191
355	—	5297	eee2e2, 3e	166	215	378	—	5669	ee2, 3e2eee	144	227
356	—	5303	eee2ee2e3	68	253	—	368	5683	ee2, 3, 2, 2, 2	95	229
357	—	5309	eee2ee4ee	106	193	—	369	5689	ee2, 3, 3, 2e	129	185
—	346	5323	eee2, 2, 2e2	111	287	379	—	5693	ee2, 3, 4ee	90	163
358	—	5333	eee2, 2eeeeee	192	311	—	370	5701	ee2, 2e3eee	143	223
—	347	5347	eee2, 3, 3, 2	89	205	380	—	5711	ee2, 2e2, 4	46	201
359	—	5351	eee2, 3, 2, 3	62	213	381	—	5717	ee2, 2eeeeeee	196	317
360	—	5381	eeeee5eee	98	151	—	371	5737	ee2, 2, 2ee2e	181	251
361	—	5387	eeeee4ee2	82	209	382	—	5741	ee2, 2, 2e2ee	152	263
362	—	5393	eeeee3e3e	140	177	—	372	5743	ee2, 2, 2e4	41	193
363	—	5399	eeeee3ee3	66	235	—	373	5749	ee2, 2, 3eeee	147	241
—	348	5407	eeeee3, 5	29	153	—	374	5779	ee2ee2e2, 2	117	277
—	349	5413	eeeee2e2eee	187	295	383	—	5783	ee2ee2e3	74	265
364	—	5417	eeeee2ee2e	208	287	—	375	5791	ee2ee2, 5	31	167
—	350	5419	eeeee2ee2	129	337	384	—	5801	ee2eeeeee2e	212	293
—	351	5431	eeeee2, 2e3	71	263	385	—	5807	ee2eeeee4	50	231
—	352	5437	eeeee2, 4ee	113	205	386	—	5813	ee2eee2eeee	188	307
365	—	5441	eeeeeee5e	118	139	—	376	5821	ee2eee4ee	107	195
—	353	5443	eeeeeee4, 2	97	215	—	377	5827	ee2e2, 4, 2	83	185
—	354	5449	eeeeeee2e2e	207	283	—	378	5839	ee2e2, 2, 4	45	199
366	—	5471	eeeeeeee5	34	191	387	—	5843	ee2e2ee2, 2	116	277

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
388	—	5849	••2•2•2, 2•	168	239	411	—	6257	2, 4, 3, 3•	96	125
—	379	5851	••2•2•2•2	97	265	412	—	6263	2, 4, 3•3	38	143
—	380	5857	••2•3, 4•	111	137	413	—	6269	2, 4, 5••	56	103
389	—	5861	••2•3, 2•••	144	229	—	401	6271	2, 4, 7	9	65
390	—	5867	••2•3•••2	92	243	—	402	6277	2, 3•4•••	95	147
—	381	5869	••2•3•2••	125	217	414	—	6287	2, 3•3, 4	34	145
391	—	5879	••2•4•3	40	153	415	—	6299	2, 3•2, 2•2	84	227
—	382	5881	••2•5, 2•	87	127	—	403	6301	2, 3•2, 3••	109	193
392	—	5897	••3, 4•2•	104	141	416	—	6311	2, 3•••2, 3	66	223
393	—	5903	••3, 4, 4	30	127	417	—	6317	2, 3•••••2••	148	255
—	383	5923	••3, 2•3, 2	85	193	418	—	6323	2, 3•••2, 2, 2	98	237
394	—	5927	••3, 2•2, 3	62	209	419	—	6329	2, 3•••3, 2•	130	187
395	—	5939	••3, 2, 2,2,2	94	227	—	404	6337	2, 3, 2, 5•	87	103
—	384	5953	••3•••5•	89	105	—	405	6343	2, 3, 2, 3, 3	55	181
396	—	5981	••3•••3••	116	207	420	—	6353	2, 3, 2••3•	140	179
397	—	5987	••3•2, 3, 2	84	193	421	—	6359	2, 3, 2••••3	62	225
—	385	6007	••3•3•3	43	163	—	406	6361	2, 3, 2•2, 2•	147	209
398	—	6011	••3•4•2	52	147	—	407	6367	2, 3, 2•5	23	131
399	—	6029	••4, 3, 2••	96	163	—	408	6373	2, 3, 3, 2•••	129	205
—	386	6037	••4, 2•••••	127	205	—	409	6379	2, 3, 3••••2	83	219
—	387	6043	••4, 2, 2•2	69	187	422	—	6389	2, 3, 4•••••	104	171
400	—	6047	••4, 2, 5	20	109	—	410	6397	2, 3, 6••	51	95
401	—	6053	••4•••2•••	122	193	—	411	6421	2, 2•3••••••	151	243
—	388	6067	••4•2, 2, 2	73	177	—	412	6427	2, 2•3, 2•2	85	229
—	389	6073	••4•3, 2•	95	137	423	—	6449	2, 2•2, 2, 3•	154	199
—	390	6079	••4•6	11	75	—	413	6451	2, 2•2, 2, 2, 2	109	263
402	—	6089	••5, 2•2•	94	129	—	414	6469	2, 2•••3•••	157	245
—	391	6091	••5, 2••2	59	153	424	—	6473	2, 2•••2•2•	188	257
403	—	6101	••5••••••	98	159	—	415	6481	2, 2•••••3•	181	231
404	—	6113	••6, 4•	54	67	425	—	6491	2, 2•••••2•2	112	305
—	392	6121	••6••2•	71	99	426	—	6521	2, 2••4, 2•	122	177
405	—	6131	••7, 2, 2	32	79	—	416	6529	2, 2, 2, 6•	77	89
—	393	6133	••7••••	49	81	—	417	6547	2, 2, 2, 2•2, 2	111	263
406	—	6143	••11	2	23	427	—	6551	2, 2, 2, 2••3	70	251
—	394	6151	2, 8, 3	17	53	—	418	6553	2, 2, 2, 2,2,2•	169	239
—	395	6163	2, 6•2, 2	43	101	428	—	6563	2, 2, 2••3, 2	104	237
407	—	6173	2, 6, 3••	54	95	429	—	6569	2, 2, 2•••••2•	196	271
408	—	6197	2, 5, 2••••	94	153	—	419	6571	2, 2, 2•••••2	121	317
—	396	6199	2, 5, 2•3	35	129	—	420	6577	2, 2, 2•2, 3•	155	201
409	—	6203	2, 5, 3•2	46	127	430	—	6581	2, 2, 2•2•••••	172	281
—	397	6211	2, 4•4, 2	53	117	431	—	6599	2, 2, 3, 3, 3	56	185
—	398	6217	2, 4•2•2•	115	157	—	421	6607	2, 2, 3, 2, 4	39	173
410	—	6221	2, 4•2, 2••	104	177	—	422	6619	2, 2, 3•2•2	83	227
—	399	6229	2, 4•••••••	133	215	—	423	6637	2, 2, 4•2••	103	179
—	400	6247	2, 4, 2, 2, 3	49	167	432	—	6653	2, 2, 7••	42	79

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
433	—	6659	2007, 2	38	81
—	424	6661	2006000	71	109
—	425	6673	2004030	107	135
—	426	6679	2004003	51	181
434	—	6689	2003040	110	133
—	427	6691	200303, 2	87	197
435	—	6701	20030020	146	251
—	428	6703	2003004	41	187
—	429	6709	2003, 20000	159	259
436	—	6719	2003, 6	18	113
—	430	6733	200202, 200	165	281
437	—	6737	20020030	178	227
438	—	6761	2002, 20020	194	269
—	431	6763	2002, 20002	119	313
439	—	6779	2002, 402	70	197
—	432	6781	2002, 500	83	153
440	—	6791	200004, 3	60	193
—	433	6793	20000302	167	227
441	—	6803	20000202, 2	128	303
—	434	6823	2000002, 3	89	301
442	—	6827	20000000002	144	377
—	435	6829	200000002000	199	343
443	—	6833	2000002, 30	186	241
—	436	6841	2000003, 20	173	249
444	—	6857	20002, 2020	192	263
445	—	6863	20002, 2, 4	50	221
446	—	6869	2000200000	208	337
—	437	6871	2000200003	79	287
—	438	6883	20003, 3, 2	95	219
447	—	6899	20004, 2, 2	82	201
—	439	6907	2000502	53	151
448	—	6911	20008	8	69
449	—	6917	202, 5000	94	145
450	—	6947	202, 203, 2	100	227
—	440	6949	202, 202000	173	273
451	—	6959	202, 2004	46	211
—	441	6961	202, 2, 2, 30	157	203
—	442	6967	202, 2, 203	65	241
452	—	6971	202, 2, 302	84	233
453	—	6977	2020050	106	125
454	—	6983	202003, 3	68	223
—	443	6991	202002, 4	49	215
—	444	6997	20200000000	207	335
455	—	7001	2020002, 20	188	267
456	—	7013	20202, 2000	172	273
457	—	7019	202020002	112	295
—	445	7027	20203, 2, 2	93	227
—	446	7039	20207	11	85
458	—	7043	203, 5, 2	58	127
—	447	7057	203, 2030	133	169
—	448	7069	203, 2, 300	111	197
459	—	7079	203002, 3	64	217
460	—	7103	20306	14	95
461	—	7109	204, 3000	104	163
462	—	7121	2040030	110	141
463	—	7127	2040003	48	175
—	449	7129	20402, 20	113	161
464	—	7151	20504	20	97
—	450	7159	20603	23	89
—	451	7177	3, 6020	63	85
465	—	7187	3, 502, 2	54	127
466	—	7193	3, 5, 2, 20	86	121
—	452	7207	3, 402, 3	45	151
467	—	7211	3, 4000002	74	193
—	453	7213	3, 400200	103	177
468	—	7219	3, 4, 2, 2, 2	71	171
—	454	7229	3, 4, 400	68	123
—	455	7237	3, 303000	111	173
—	456	7243	3, 302002	85	219
469	—	7247	3, 302, 4	36	157
470	—	7253	3, 30000000	154	249
471	—	7283	3, 3, 3, 2, 2	76	185
—	457	7297	3, 2060	67	77
472	—	7307	3, 203002	84	215
—	458	7309	3, 203, 200	121	205
—	459	7321	3, 202, 2, 20	155	219
473	—	7331	3, 20003, 2	98	223
—	460	7333	3, 20002000	169	267
474	—	7349	3, 20020000	166	271
—	461	7351	3, 200203	61	227
—	462	7369	3, 2, 2, 2020	157	215
—	463	7393	3, 2, 3, 40	103	127
—	464	7411	3, 2, 4, 2, 2	69	169
—	465	7417	3, 2, 5, 20	83	121
475	—	7433	3004020	110	149
476	—	7451	3003, 202	82	221
477	—	7457	3002040	118	143
—	466	7459	300203, 2	93	211
—	467	7477	3002, 20000	165	269
478	—	7481	3002, 3, 20	140	201

z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
479	—	7487	3002, 6	18	115	—	488	7867	4000302	65	181
—	468	7489	3000050	101	119	—	489	7873	402, 50	75	89
480	—	7499	300002002	112	289	504	—	7877	402, 3000	108	169
—	469	7507	30000002, 2	123	293	—	490	7879	402, 3, 3	47	155
481	—	7517	300000300	134	239	505	—	7883	402, 2002	80	207
482	—	7523	30002, 3, 2	98	225	506	—	7901	4020300	90	161
483	—	7529	3000200020	178	247	507	—	7907	403, 3, 2	62	143
—	470	7537	30003, 30	131	171	508	—	7919	40304	24	115
484	—	7541	3000300000	142	233	—	491	7927	40403	29	111
485	—	7547	3000402	62	175	—	492	7933	406000	39	73
—	471	7549	3000500	73	135	509	—	7937	5, 70	36	41
486	—	7559	302, 4, 3	48	155	510	—	7949	5, 4, 200	68	115
—	472	7561	302, 3020	133	181	—	493	7951	5, 4, 4	21	89
—	473	7573	302, 200000	163	263	—	494	7963	5, 3, 202	53	143
487	—	7577	302, 2, 2, 20	152	215	—	495	7993	5, 2, 3, 20	87	125
488	—	7583	302, 2, 5	26	141	511	—	8009	5002020	106	145
489	—	7589	3020020000	160	253	—	496	8011	5002002	67	173
—	474	7591	302002, 3	67	227	—	497	8017	5000030	101	129
—	475	7603	30202, 2, 2	97	235	512	—	8039	502, 2, 3	40	137
490	—	7607	3020203	56	209	—	498	8053	5030000	81	133
—	476	7621	303, 3000	113	177	—	499	8059	50402	35	99
—	477	7639	3030003	53	193	513	—	8069	6, 4000	56	87
491	—	7643	3030202	72	197	514	—	8081	6, 2030	70	89
492	—	7649	304, 40	80	99	515	—	8087	6, 2003	32	115
—	478	7669	3050000	77	127	—	500	8089	6, 2, 2, 20	77	109
493	—	7673	306, 20	58	85	516	—	8093	6, 2, 300	58	103
—	479	7681	4, 80	33	37	—	501	8101	6002000	79	125
—	480	7687	4, 6, 3	25	79	517	—	8111	60004	20	93
494	—	7691	4, 5002	46	117	518	—	8117	6020000	74	121
—	481	7699	4, 402, 2	59	139	519	—	8123	60302	34	95
495	—	7703	4, 4003	38	135	520	—	8147	7002, 2	38	91
—	482	7717	4, 3020000	111	175	—	502	8161	8, 40	33	41
—	483	7723	4, 3000002	77	201	—	503	8167	8, 2, 3	17	59
496	—	7727	4, 3004	30	137	521	—	8171	80002	26	69
—	484	7741	4, 3, 400	69	125	—	504	8179	9, 2, 2	19	47
—	485	7753	4, 202020	131	179	—	505	8191	13	1	13
497	—	7757	4, 202, 200	118	201	—	506	8209	80030	39	49
—	486	7759	4, 202, 4	35	153	522	—	8219	08, 202	28	75
—	487	7789	4, 2, 20200	115	199	—	507	8221	08, 300	37	65
498	—	7793	4, 2, 3, 30	102	133	523	—	8231	0702, 3	26	87
499	—	7817	4003020	114	155	—	508	8233	0700020	69	95
500	—	7823	4003, 4	32	137	524	—	8237	0700200	60	103
501	—	7829	4002000000	142	229	525	—	8243	07, 2, 2, 2	42	101
502	—	7841	4000040	106	129	—	509	8263	0603, 3	31	101
503	—	7853	4000002000	134	231	—	510	8269	0602, 200	77	131

z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z′	z″	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
526	—	8273	e6 e e e 3 e	84	107	546	—	8693	e4, 5 e e e e	88	145
—	511	8287	e6 e e 5	15	83	547	—	8699	e4, 6 e 2	36	103
527	—	8291	e6, 2, 3, 2	52	119	—	536	8707	e3 e 7, 2	39	83
—	512	8293	e6, 2, 2 e e e	89	141	—	537	8713	e3 e 5 e 2 e	97	131
528	—	8297	e6, 2 e e 2 e	96	133	—	538	8719	e3 e 5, 4	29	121
—	513	8311	e6, 3 e 3	29	109	—	539	8731	e3 e 4, 2 e 2	77	207
—	514	8317	e6, 5 e e	43	79	—	540	8737	e3 e 3 e 4 e	115	139
—	515	8329	e5 e 3 e 2 e	95	129	548	—	8741	e3 e 3 e 2 e e e	158	249
—	516	8353	e5 e e e 4 e	93	113	549	—	8747	e3 e 3 e e e e 2	110	287
529	—	8363	e5 e e e e e e 2	86	225	550	—	8753	e3 e 3, 2, 3 e	148	191
530	—	8369	e5 e e 2, 3 e	112	145	—	541	8761	e3 e 3, 3, 2 e	143	205
—	517	8377	e5 e e 3, 2 e	105	151	—	542	8779	e3 e 2 e 2 e e 2	123	317
531	—	8387	e5, 2, 4, 2	58	129	551	—	8783	e3 e 2 e 2, 4	52	227
—	518	8389	e5, 2, 3 e e e	103	161	—	543	8803	e3 e 2, 2, 3, 2	113	259
—	519	8419	e5, 3, 3, 2	63	145	552	—	8807	e3 e 2, 2, 2, 3	80	273
532	—	8423	e5, 3, 2, 3	44	151	553	—	8819	e3 e 2, 3, 2, 2	108	263
533	—	8429	e5, 3 e 2 e e	94	163	—	544	8821	e3 e 2, 3 e e e e	169	277
—	520	8431	e5, 3 e 4	25	119	554	—	8831	e3 e 2, 7	14	103
—	521	8443	e5, 5 e 2	37	105	555	—	8837	e3 e e e 4 e e e	144	223
534	—	8447	e5, 8	6	49	—	545	8839	e3 e e e 4, 3	65	209
—	522	8461	e4 e 4, 2 e e	93	157	556	—	8849	e3 e e e 2 e 3 e	190	241
—	523	8467	e4 e 3 e 2, 2	81	191	557	—	8861	e3 e e e 2, 3 e e	162	287
535	—	8501	e4 e 2, 2 e e e e	154	251	—	546	8863	e3 e e e 2, 5	37	199
536	—	8513	e4 e e e 5 e	96	113	558	—	8867	e3 e e e e e 3, 2	134	305
—	524	8521	e4 e e e 2 e 2 e	169	231	—	547	8887	e3 e e e e 2 e 3	83	309
—	525	8527	e4 e e e 2, 4	45	197	—	548	8893	e3 e e e e 4 e e	129	235
537	—	8537	e4 e e e e 2, 2 e	174	247	—	549	8923	e3 e e 2 e 2 e 2	119	325
—	526	8539	e4 e e e e 2 e 2	101	275	—	550	8929	e3 e e 3, 4 e	137	169
538	—	8543	e4 e e e e 5	28	157	559	—	8933	e3 e e 3, 2 e e e	178	283
—	527	8563	e4 e e 3, 2, 2	89	217	—	551	8941	e3 e e 3 e 3 e 2 e e	155	269
539	—	8573	e4 e e 5 e e	72	133	560	—	8951	e3 e e e 4 e 3	50	191
—	528	8581	e4, 2, 4 e e e	109	169	561	—	8963	e3, 2, 6, 2	58	125
540	—	8597	e4, 2, 2 e e e e e e	168	271	562	—	8969	e3, 2, 4 e 2 e	138	187
—	529	8599	e4, 2, 2 e e 3	65	233	—	552	8971	e3, 2, 4 e e 2	89	227
541	—	8609	e4, 2 e e 4 e	124	151	563	—	8999	e3, 2, 2 e 2, 3	84	283
—	530	8623	e4, 2 e e e 4	43	199	—	553	9001	e3, 2, 2 e e e 2 e	221	305
542	—	8627	e4, 2 e 2, 2, 2	102	247	—	554	9007	e3, 2, 2 e e 4	53	243
—	531	8629	e4, 2 e 2 e e e e	161	263	564	—	9011	e3, 2, 2, 2, 2, 2	128	309
—	532	8641	e4, 3, 5 e	85	101	—	555	9013	e3, 2, 2, 2 e e e e	203	331
—	533	8647	e4, 3, 3, 3	53	175	565	—	9029	e3, 2 e e 3 e e e	180	281
543	—	8663	e4, 3 e e e 3	58	211	566	—	9041	e3, 2 e e e e 3 e	206	263
544	—	8669	e4, 3 e 3 e e	100	179	—	556	9043	e3, 2 e e e e 2, 2	149	355
—	534	8677	e4, 4, 2 e e e	115	183	—	557	9049	e3, 2 e e e 2, 2 e	219	311
545	—	8681	e4, 4 e 2 e	120	167	567	—	9059	e3, 2 e 2, 3, 2	118	271
—	535	8689	e4, 5, 3 e	83	109	—	558	9067	e3, 2 e 2 e e e 2	131	345

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
—	559	9091	•3, 3, 5, 2	69	151	589	—	9467	•202, 502	70	199
—	560	9103	•3, 3, 3, 4	43	185	590	—	9473	•20007•	84	95
—	561	9109	•3, 3, 200000	189	305	591	—	9479	•2005, 3	62	197
—	562	9127	•3, 3002, 3	77	261	592	—	9491	•20003002, 2	142	335
—	563	9133	•3, 3000200	171	295	593	—	9497	•2003, 2, 20	222	313
568	—	9137	•3, 302, 30	158	205	—	583	9511	•20002202, 3	109	367
—	564	9151	•3, 306	17	115	594	—	9521	•20002, 2, 30	236	305
—	565	9157	•3, 4, 3000	127	199	595	—	9533	•20002, 400	156	283
569	—	9161	•3, 4, 2020	148	203	596	—	9539	•2000004, 2	134	297
570	—	9173	•3, 4000000	156	253	—	584	9547	•200000202	181	467
—	566	9181	•3, 40300	101	181	597	—	9551	•2000002, 4	76	333
—	567	9187	•3, 5, 3, 2	67	155	598	—	9587	•20003, 2, 2	148	361
—	568	9199	•3, 504	25	121	—	585	9601	•2002, 60	115	133
571	—	9203	•3, 6, 2, 2	54	133	—	586	9613	•2002, 3, 200	201	341
572	—	9209	•3, 7, 20	62	91	—	587	9619	•2002, 202, 2	165	391
573	—	9221	•207000	66	101	599	—	9623	•2002, 2003	104	373
574	—	9227	•206002	58	147	600	—	9629	•2002, 2, 300	190	337
575	—	9239	•205003	50	177	—	588	9631	•2002, 2, 5	43	233
—	569	9241	•205, 2, 20	123	173	—	589	9643	•2002000002	179	469
576	—	9257	•2040020	172	237	—	590	9649	•200202, 30	229	297
—	570	9277	•204, 400	99	179	—	591	9661	•20020400	143	261
577	—	9281	•203050	110	129	601	—	9677	•2003, 2, 200	196	335
—	571	9283	•20304, 2	91	201	—	592	9679	•2003, 2, 4	57	253
578	—	9293	•203002, 200	178	303	602	—	9689	•2003002, 20	210	299
579	—	9311	•203005	34	189	—	593	9697	•2004, 40	135	167
—	572	9319	•203, 2, 2, 3	83	283	603	—	9719	•200503	46	177
580	—	9323	•203, 20002	132	347	—	594	9721	•20006, 20	99	145
—	573	9337	•203, 4, 20	143	207	—	595	9733	•2, 2, 6000	97	149
581	—	9341	•203, 500	94	173	—	596	9739	•2, 2, 5002	83	211
—	574	9343	•203, 7	15	109	604	—	9743	•2, 2, 5, 4	38	159
—	575	9349	•20204000	157	243	605	—	9749	•2, 2, 400000	176	283
582	—	9371	•202202, 202	138	373	606	—	9767	•2, 2, 302, 3	86	289
583	—	9377	•20200040	190	231	—	597	9769	•2, 2, 3000020	227	313
—	576	9391	•20200004	67	309	—	598	9781	•2, 2, 3, 20000	213	347
—	577	9397	•2020020000	253	413	—	599	9787	•2, 2, 3, 302	103	285
—	578	9403	•20200302	119	331	607	—	9791	•2, 2, 3, 6	24	151
584	—	9413	•202, 2, 3000	204	319	608	—	9803	•2, 2, 202002	154	397
585	—	9419	•202, 2, 2002	152	393	—	600	9811	•2, 2, 20002, 2	171	407
—	579	9421	•202, 2,2,200	215	367	—	601	9817	•2, 2, 2002, 20	253	359
586	—	9431	•202, 20003	100	363	—	602	9829	•2, 2, 2,2,2000	239	379
—	580	9433	•202, 202, 20	237	337	609	—	9833	•2, 2, 2, 20020	256	355
587	—	9437	•202, 20300	174	311	610	—	9839	•2, 2, 2, 204	58	273
—	581	9439	•202, 205	37	211	611	—	9851	•2, 2, 2, 402	92	259
588	—	9461	•202, 40000	166	273	612	—	9857	•2, 20060	112	129
—	582	9463	•202, 403	59	225	—	603	9859	•2, 2005, 2	95	207

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
—	604	9871	e2, 2e3, 4	61	261	638	—	10301	e e e 5, 4 e e	88	159
—	605	9883	e2, 2e2, 2e2	149	403	—	624	10303	e e e 5, 6	17	105
613	—	9887	e2, 2e2, 5	44	237	639	—	10313	e e e 4 e 2 e 2 e	178	243
—	606	9901	e2, 2 e e e e 2 e e	257	443	—	625	10321	e e e 4 e e e 3 e	175	223
—	607	9907	e2, 2e e e 2, 2, 2	169	409	640	—	10331	e e e 4 e e 2 e 2	110	299
614	—	9923	e2, 2e2, 4, 2	118	263	—	626	10333	e e e 4 e e 3 e e	141	251
615	—	9929	e2, 2e2, 2e2 e	246	337	641	—	10337	e e e 4, 2, 4 e	138	169
—	608	9931	e2, 2e2, 2e e 2	155	401	642	—	10343	e e e 4, 2, 2, 3	76	259
616	—	9941	e2, 2e2 e e e e e e	266	431	—	627	10357	e e e 4, 3 e e e e	163	267
—	609	9949	e2, 2e2e3 e e	175	313	—	628	10369	e e e 3 e 6 e	95	109
—	610	9967	e2, 2e3e4	47	225	643	—	10391	e e e 3 e 2 e e 3	92	329
—	611	9973	e2, 2e4 e e e e	161	265	—	629	10399	e e e 3 e 2, 5	39	209
617	—	10007	e2, 3, 3e3	76	271	644	—	10427	e e e 3 e e 3 e 2	114	317
—	612	10009	e2, 3, 3, 2, 2e	185	261	—	630	10429	e e e 3 e e 4 e e	139	253
618	—	10037	e2, 3, 2, 2 e e e e	214	349	645	—	10433	e e e 3, 2, 5 e	136	161
—	613	10039	e2, 3, 2, 2e3	79	293	—	631	10453	e e e 3, 2 e e e e e e	255	413
619	—	10061	e2, 3e2, 2e e	200	341	646	—	10457	e e e 3, 2e2, 2e	230	327
620	—	10067	e2, 3 e e e 2, 2	154	367	—	632	10459	e e e 3, 2e2e2	133	363
—	614	10069	e2, 3 e e e e e e e e	249	403	647	—	10463	e e e 3, 2e5	36	205
621	—	10079	e2, 3e e e 5	36	203	—	633	10477	e e e 3, 3e2 e e	177	307
622	—	10091	e2, 3e2 e e e 2	134	353	648	—	10487	e e e 3, 4e3	58	221
—	615	10093	e2, 3e2e2 e e	183	317	649	—	10499	e e e 2e6, 2	74	159
—	616	10099	e2, 3e3, 2, 2	111	271	—	634	10501	e e e 2e5 e e e	137	211
623	—	10103	e2, 3e3e3	62	235	—	635	10513	e e e 2e3e3e	197	249
—	617	10111	e2, 3e7	13	101	650	—	10529	e e e 2e2e4e	194	235
624	—	10133	e2, 4, 2 e e e e e	184	297	—	636	10531	e e e 2e2e3, 2	153	347
625	—	10139	e2, 4, 2, 2e2	100	271	651	—	10559	e e e 2e2, 6	30	191
—	618	10141	e2, 4, 2, 3 e e	129	229	—	637	10567	e e e 2 e e e 3, 3	109	357
626	—	10151	e2, 4e2, 3	74	251	652	—	10589	e e e 2 e e e e 3 e e	226	403
—	619	10159	e2, 4 e e e 4	45	209	—	638	10597	e e e 2e2, 2 e e e	283	449
627	—	10163	e2, 4e2, 2, 2	106	257	653	—	10601	e e e 2e2e2e2e	302	419
628	—	10169	e2, 4e3, 2e	138	199	654	—	10607	e e e 2e2e2e4	68	321
—	620	10177	e2, 5, 5e	83	99	655	—	10613	e e e 2e2e3 e e e	242	397
629	—	10181	e2, 5, 3 e e e	118	185	—	639	10627	e e e 2, 2, 5, 2	103	225
630	—	10193	e2, 5 e e 3e	124	159	656	—	10631	e e e 2, 2, 4, 3	84	271
631	—	10211	e2, 6, 3, 2	60	139	—	640	10639	e e e 2, 2, 3, 4	65	279
632	—	10223	e2, 6e4	22	107	—	641	10651	e e e 2, 2, 2, 2e2	157	425
—	621	10243	e e e 9, 2	29	61	—	642	10657	e e e 2, 2e e 4e	211	257
633	—	10247	e e e 8, 3	26	81	—	643	10663	e e e 2, 2e2, 3	119	403
634	—	10253	e e e 7, 2e e	72	121	657	—	10667	e e e 2, 2 e e e e e 2	192	503
635	—	10259	e e e 6e2, 2	66	155	—	644	10687	e e e 2, 2e6	27	181
—	622	10267	e e e 6, 2e2	63	169	658	—	10691	e e e 2, 3, 4, 2	116	259
636	—	10271	e e e 6, 5	20	103	659	—	10709	e e e 2, 3 e e e e e e	256	415
—	623	10273	e e e 5e4e	97	117	—	645	10711	e e e 2, 3 e e e 3	97	353
637	—	10289	e e e 5, 2, 3e	128	165	—	646	10723	e e e 2, 4, 3, 2	113	261

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
	647	10729	●●●●2, 4●●2●	199	277
660		10733	●●●●2, 4●2●●	164	285
661		10739	●●●●2, 5, 2, 2	94	231
	648	10753	●●●●●8●	69	77
	649	10771	●●●●●4●2, 2	127	299
662		10781	●●●●●4, 3●●	156	275
	650	10789	●●●●●3●2●●●	243	383
663		10799	●●●●●3●●4	66	301
	651	10831	●●●●●2●2, 4	79	345
	652	10837	●●●●●2●●●●●●●	337	545
664		10847	●●●●●2●●5	50	279
665		10853	●●●●●2,2,2●●●	292	463
666		10859	●●●●●2, 2●●●2	192	505
	653	10861	●●●●●2, 2●2●●	263	455
	654	10867	●●●●●2, 3, 2, 2	163	397
667		10883	●●●●●●●5, 2	118	257
668		10889	●●●●●●●3●2●	270	367
	655	10891	●●●●●●●3●●2	173	443
	656	10903	●●●●●●●2●●3	131	469
	657	10909	●●●●●●●2, 3●●	241	427
669		10937	●●●●●●●●3, 2●	280	403
	658	10939	●●●●●●●●3●2	157	437
670		10949	●●●●●●2, 3●●●	264	413
	659	10957	●●●●●●2,2,2●●	277	473
671		10973	●●●●●●2●3●●	222	397
672		10979	●●●●●●3, 3, 2	154	355
	660	10987	●●●●●●3●●●2	167	441
	661	10993	●●●●●●4, 3●	193	253
673		11003	●●●●●●5●2	86	245
674		11027	●●●●●2, 3●2, 2	158	373
	662	11047	●●●●●2, 2●2, 3	119	401
675		11057	●●●●●2, 2, 2, 3●	256	331
	663	11059	●●●●●2, 2, 2,2,2	181	437
676		11069	●●●●●2, 2, 4●●	168	305
	664	11071	●●●●●2, 2, 6	31	199
	665	11083	●●●●●2●2●2●2	191	493
677		11087	●●●●●2●●2, 4	80	351
678		11093	●●●●●2●●●●●●●	338	547
	666	11113	●●●●●2●2●2●●	299	415
679		11117	●●●●●2●2●2●●	250	433
	667	11119	●●●●●2●2●4	67	317
	668	11131	●●●●●2●4●2	103	291
	669	11149	●●●●●3, 3, 2●●	195	331
680		11159	●●●●●3, 2●●3	100	359
	670	11161	●●●●●3, 2, 2, 2●	241	341

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
681		11171	●●●●●3●●3, 2	146	333
	671	11173	●●●●●3●●2●●●	251	397
682		11177	●●●●●3●●●●2●	274	379
	672	11197	●●●●●3●4●●	133	243
683		11213	●●●●●4, 2, 2●●	176	301
	673	11239	●●●●●5, 2, 3	61	211
684		11243	●●●●●5●●●2	94	249
	674	11251	●●●●●6, 2, 2	71	175
	675	11257	●●●●●7, 2●	81	119
685		11261	●●●●●8●●	48	91
686		11273	●●●2, 6●2●	106	143
687		11279	●●●2, 6, 4	32	133
	676	11287	●●●2, 5●●3	59	209
	677	11299	●●●2, 4●3, 2	103	233
	678	11311	●●●2, 4●●4	49	223
	679	11317	●●●2, 4, 2●●●●	191	311
688		11321	●●●2, 4, 3, 2●	164	235
	680	11329	●●●2, 3●5●	127	149
689		11351	●●●2, 3●●●●3	100	361
	681	11353	●●●2, 3●●2, 2●	239	339
690		11369	●●●2, 3, 2●●2●	246	341
	682	11383	●●●2, 3, 3●3	73	275
691		11393	●●●2, 2●6●	114	131
692		11399	●●●2, 2●4, 3	80	257
693		11411	●●●2, 2●2●2, 2	172	407
694		11423	●●●2, 2●2, 5	46	247
	683	11437	●●●2, 2●●●●2●●	271	467
	684	11443	●●●2, 2●●2, 2, 2	179	433
695		11447	●●●2, 2●●2●3	104	387
	685	11467	●●●2, 2, 2, 2●●2	169	437
696		11471	●●●2, 2, 2, 2, 4	70	309
697		11483	●●●2, 2, 2●2●2	152	415
698		11489	●●●2, 2, 3, 4●	176	217
	686	11491	●●●2, 2, 3, 3, 2	135	311
	687	11497	●●●2, 2, 3●2●	241	335
	688	11503	●●●2, 2, 3●4	53	253
699		11519	●●●2, 2, 8	12	101
	689	11527	●●●2●●5, 3	67	213
700		11549	●●●2●●3, 3●●	184	325
	690	11551	●●●2●●3, 5	43	227
701		11579	●●●2●●2, 3●2	136	377
	691	11587	●●●2●●●●4, 2	143	317
	692	11593	●●●2●●●●2●2●	305	417
702		11597	●●●2●●●●2, 2●●	274	467
	693	11617	●●●2●●●2, 4●	219	269

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
703	—	11621	●●2●●●●2, 2●●●	288	457
704	—	11633	●●2●●●●3, 3●	226	295
705	—	11657	●●2●2, 3●2●	230	313
—	694	11677	●●2●2, 2, 3●●	199	353
706	—	11681	●●2●2●●4●	206	251
—	695	11689	●●2●2●●●●2●	303	419
707	—	11699	●●2●2●2, 2, 2	168	407
—	696	11701	●●2●2●2●●●●	265	433
708	—	11717	●●2●3, 3●●●	196	307
—	697	11719	●●2●3, 3, 3	85	281
—	698	11731	●●2●3●●2, 2	151	361
—	699	11743	●●2●3●5	33	191
709	—	11777	●●3, 8●	58	65
—	700	11779	●●3, 7, 2	51	109
710	—	11783	●●3, 6, 3	44	139
711	—	11789	●●3, 5, 2●●	118	199
712	—	11801	●●3, 4, 2, 2●	164	231
713	—	11807	●●3, 4, 5	30	157
714	—	11813	●●3, 3●2●●●	196	309
—	701	11821	●●3, 3●●2●●	189	325
—	702	11827	●●3, 3, 2, 2, 2	129	311
715	—	11831	●●3, 3, 2●3	76	281
—	703	11833	●●3, 3, 3, 2●	175	251
—	704	11839	●●3, 3, 6	23	145
—	705	11863	●●3, 2●●●●3	101	365
716	—	11867	●●3, 2●●2●2	140	381
—	706	11887	●●3, 2, 2●4	55	259
717	—	11897	●●3, 2, 4, 2●	158	229
718	—	11903	●●3, 2, 7	16	119
719	—	11909	●●3●●4●●●	162	251
—	707	11923	●●3●●2●2, 2	155	367
720	—	11927	●●3●●2●●3	98	351
721	—	11933	●●3●●2, 3●●	180	319
722	—	11939	●●3●●●●3, 2	148	337
—	708	11941	●●3●●●●2●●●	255	403
—	709	11953	●●3●●●2, 3●	223	289
—	710	11959	●●3●●●2●3	91	339
723	—	11969	●●3●2, 5●	134	159
—	711	11971	●●3●2, 4, 2	109	243
724	—	11981	●●3●2, 2, 2●●	202	345
725	—	11987	●●3●2●●2, 2	152	363
—	712	12007	●●3●3, 2, 3	77	265
726	—	12011	●●3●3●●●2	120	317
—	713	12037	●●4, 5●●●	103	159
727	—	12041	●●4, 4●2●	132	179
—	714	12043	●●4, 4●●2	85	217
—	715	12049	●●4, 3●3●	143	181
728	—	12071	●●4, 2●2, 3	78	263
—	716	12073	●●4, 2●●●2●	205	283
—	717	12097	●●4●●5●	111	131
729	—	12101	●●4●●3●●●	162	253
730	—	12107	●●4●●2●●2	122	315
—	718	12109	●●4●●2, 2●●	173	295
731	—	12113	●●4●●●●3●	184	235
732	—	12119	●●4●●●●●3	82	297
733	—	12143	●●4●2●4	42	199
734	—	12149	●●4●3●●●●	148	243
—	719	12157	●●4●5●●	75	139
735	—	12161	●●5, 6●	68	79
—	720	12163	●●5, 5, 2	57	125
736	—	12197	●●5●●2●●●	146	231
737	—	12203	●●5●●●●●2	98	257
—	721	12211	●●5●2, 2, 2	87	211
738	—	12227	●●6, 4, 2	54	121
739	—	12239	●●6, 2, 4	28	125
—	722	12241	●●6●●3●	99	127
740	—	12251	●●6●2●2	58	159
—	723	12253	●●6●3●●	73	131
741	—	12263	●●7, 2, 3	32	111
742	—	12269	●●7●2●●	66	115
—	724	12277	●●8●●●●	55	91
743	—	12281	●●9, 2●	40	59
—	725	12289	2, 11●	23	25
—	726	12301	2, 8, 2●●	53	89
744	—	12323	2, 6●3, 2	58	131
745	—	12329	2, 6●●●2●	114	157
—	727	12343	2, 6, 2●3	41	151
746	—	12347	2, 6, 3●2	54	149
—	728	12373	2, 5●●●●●●	159	257
747	—	12377	2, 5●●2, 2●	146	207
—	729	12379	2, 5●●2●2	85	231
—	730	12391	2, 5, 2, 2, 3	59	201
748	—	12401	2, 5, 3, 3●	116	151
—	731	12409	2, 5, 4, 2●	103	149
749	—	12413	2, 5, 5●●	68	125
—	732	12421	2, 4●4●●●	117	181
—	733	12433	2, 4●2●3●	157	199
750	—	12437	2, 4●2●●●●●	188	303
—	734	12451	2, 4●●●3, 2	113	257
—	735	12457	2, 4●●●●●2●	215	297

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
751	—	12473	2, 4003, 20	162	233	—	761	12889	2, 202002, 20	277	393
752	—	12479	2, 4006	20	131	771	—	12893	2, 2020300	206	367
—	736	12487	2, 4, 2, 3, 3	69	227	772	—	12899	2, 202, 2, 3, 2	154	353
753	—	12491	2, 4, 2, 2002	118	305	—	762	12907	2, 202, 20002	173	455
754	—	12497	2, 4, 20030	176	225	773	—	12911	2, 202, 204	64	301
755	—	12503	2, 4, 20003	78	283	774	—	12917	2, 202, 30000	230	377
—	737	12511	2, 4, 205	29	165	—	763	12919	2, 202, 303	83	313
—	738	12517	2, 4, 3, 2000	163	259	775	—	12923	2, 202, 402	102	287
756	—	12527	2, 4, 304	38	181	776	—	12941	2, 20003, 200	226	383
757	—	12539	2, 4, 502	56	159	777	—	12953	2, 20002, 2, 20	288	407
—	739	12541	2, 4, 600	65	121	778	—	12959	2, 20002, 5	50	269
—	740	12547	2, 306, 2	61	131	—	764	12967	2, 2000002, 3	131	443
—	741	12553	2, 304020	147	199	—	765	12973	2, 20000002000	293	505
758	—	12569	2, 303, 2, 20	188	265	—	766	12979	2, 200002, 2, 2	193	467
—	742	12577	2, 302040	161	195	779	—	12983	2, 20000203	112	417
—	743	12583	2, 30202, 3	93	313	780	—	13001	2, 2002, 2020	284	389
—	744	12589	2, 30200200	211	363	—	767	13003	2, 2002, 2002	179	463
—	745	12601	2, 302, 3, 20	193	277	781	—	13007	2, 2002, 2, 4	74	327
759	—	12611	2, 30004, 2	116	257	—	768	13009	2, 2002030	265	339
—	746	12613	2, 3003000	207	323	—	769	13033	2, 2003020	251	349
—	747	12619	2, 30002002	157	405	782	—	13037	2, 2003200	208	361
—	748	12637	2, 3000300	189	337	783	—	13043	2, 2004, 2, 2	122	299
760	—	12641	2, 3002, 40	180	221	784	—	13049	2, 2005, 20	146	213
761	—	12647	2, 3002, 2, 3	98	335	—	770	13063	2, 2, 2, 5, 3	65	207
762	—	12653	2, 30020200	212	367	—	771	13093	2, 2, 2, 202000	263	415
763	—	12659	2, 3003, 2, 2	130	317	—	772	13099	2, 2, 2, 200002	181	473
764	—	12671	2, 3007	16	121	785	—	13103	2, 2, 2, 2004	70	321
765	—	12689	2, 3, 2, 2030	204	259	786	—	13109	2, 2, 2,2,20000	268	437
—	749	12697	2, 3, 2, 2, 2, 20	227	321	787	—	13121	2, 2, 2005	162	191
—	750	12703	2, 3, 2, 2, 5	39	211	788	—	13127	2, 2, 2003, 3	104	341
766	—	12713	2, 3, 2000020	264	365	—	773	13147	2, 2, 2002002	167	455
—	751	12721	2, 3, 202, 30	209	271	789	—	13151	2, 2, 20005	46	259
—	752	12739	2, 3, 3, 4, 2	99	221	—	774	13159	2, 2, 202, 2, 3	109	373
767	—	12743	2, 3, 3, 3, 3	76	251	790	—	13163	2, 2, 2020002	172	453
—	753	12757	2, 3, 3000000	219	355	—	775	13171	2, 2, 203, 2, 2	143	349
—	754	12763	2, 3, 30202	113	309	—	776	13177	2, 2, 204, 20	177	257
—	755	12781	2, 3, 40200	141	245	—	777	13183	2, 2, 207	17	131
768	—	12791	2, 3, 503	44	169	791	—	13187	2, 2, 3, 5, 2	90	197
—	756	12799	2, 3, 9	7	65	792	—	13217	2, 2, 30040	178	217
769	—	12809	2, 205020	134	181	—	778	13219	2, 2, 3003, 2	139	317
770	—	12821	2, 2040000	186	299	793	—	13229	2, 2, 3000200	222	383
—	757	12823	2, 204003	73	259	794	—	13241	2, 2, 303, 20	188	271
—	758	12829	2, 204, 300	139	245	—	779	13249	2, 2, 4, 50	115	137
—	759	12841	2, 2030020	243	335	795	—	13259	2, 2, 4, 2002	120	311
—	760	12853	2, 203, 20000	229	373	—	780	13267	2, 2, 4002, 2	125	299

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
	781	13291	2, 2, 5000 2	91	241	818		13721	20002, 2, 2, 20	292	413
	782	13297	2, 2, 6, 30	101	133		804	13723	20002, 2, 202	171	463
	783	13309	2, 2, 800	47	89		805	13729	2000200400	229	279
796		13313	20090	48	53	819		13751	2000202003	108	403
	784	13327	2006, 4	33	137	820		13757	2000200400	166	303
797		13331	200502, 2	94	221		806	13759	2000206	29	195
798		13337	2005, 2, 20	150	211	821		13763	20003, 4, 2	124	277
	785	13339	2005, 202	89	239	822		13781	2000300000	272	441
799		13367	2004, 203	74	273		807	13789	2000303000	177	317
	786	13381	200303000	197	307	823		13799	20004, 2, 3	82	283
800		13397	2003000000	274	443		808	13807	2000404	45	217
	787	13399	200300003	105	379	824		13829	202, 6000	110	169
	788	13411	2003, 2, 3, 2	141	323		809	13831	202, 6, 3	51	161
	789	13417	2003, 20020	259	359	825		13841	202, 4030	164	207
801		13421	2003, 20200	218	377	826		13859	202, 303, 2	132	299
	790	13441	2002060	121	139		810	13873	202, 3, 2, 30	213	275
802		13451	2002030002	152	389	827		13877	202, 3, 20000	240	391
803		13457	2002020030	250	317		811	13879	202, 3, 203	89	329
804		13463	2002020003	116	415	828		13883	202, 3, 302	116	321
805		13469	200202, 300	214	379	829		13901	202, 202, 200	246	419
	791	13477	2002000200060	307	485		812	13903	202, 202, 4	73	319
806		13487	2002000004	80	369	830		13907	202, 20002, 2	192	457
807		13499	2002003002	142	395	831		13913	202, 2002, 20	284	403
	792	13513	2002, 2, 2020	287	393		813	13921	202, 2, 2, 40	203	249
808		13523	2002, 2002, 2	194	463	832		13931	202, 2, 20002	176	463
	793	13537	2002, 3, 40	189	233		814	13933	202, 2, 20200	241	417
809		13553	2002, 4, 30	184	241		815	13963	2020003002	155	397
	794	13567	2002, 8	13	109	833		13967	202003, 4	68	291
810		13577	200004020	206	279	834		13997	2020000200	286	493
	795	13591	200003003	107	381		816	13999	20200004	79	365
	796	13597	200003, 300	201	355	835		14009	2020003, 20	248	357
811		13613	2000020020	290	499		817	14011	2020003002	139	387
812		13619	200002, 2, 2, 2	196	473		818	14029	20202, 2, 200	243	415
	797	13627	200002, 302	149	413	836		14033	2020200030	254	325
	798	13633	2000006	191	225	837		14051	20203, 3, 2	134	309
813		13649	2000000030	322	411	838		14057	2020300020	238	331
	799	13669	2000002, 2000	317	503		819	14071	2020403	63	241
814		13679	200002004	76	359	839		14081	203, 70	80	91
	800	13681	200003, 30	249	325		820	14083	203, 6, 2	69	149
	801	13687	200003003	97	367	840		14087	203, 5, 3	58	185
815		13691	200004002	118	333		821	14107	203, 3, 202	119	321
	802	13693	200005000	139	257		822	14143	203, 2, 6	25	161
816		13697	20002, 60	134	155		823	14149	2030003000	203	317
817		13709	20002, 3, 200	234	397	841		14153	2030020020	242	331
	803	13711	20002, 3, 4	71	305	842		14159	203002, 4	64	281

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
—	824	14173	203000300	181	323	—	848	14629	3, 20202000	239	377
843	—	14177	20302, 40	170	209	864	—	14633	3, 20200020	266	367
—	825	14197	203030000	187	307	865	—	14639	3, 202004	64	293
844	—	14207	20307	14	109	—	849	14653	3, 202, 400	145	263
—	826	14221	204, 3, 200	149	253	866	—	14657	3, 200050	152	179
845	—	14243	204003, 2	110	251	867	—	14669	3, 20002, 200	240	409
846	—	14249	2040000020	206	285	—	850	14683	3, 20000202	159	433
—	827	14251	204000002	127	333	868	—	14699	3, 20020002	166	437
—	828	14281	205, 2020	145	199	—	851	14713	3, 2004, 20	173	251
—	829	14293	205000000	151	245	869	—	14717	3, 200500	112	207
847	—	14303	20505	20	117	870	—	14723	3, 2, 2, 5, 2	92	201
848	—	14321	207, 30	72	95	—	852	14731	3, 2, 2, 3002	133	341
—	830	14323	207, 2, 2	49	121	—	853	14737	3, 2, 2, 2030	215	273
849	—	14327	20703	26	101	871	—	14741	3, 2, 2, 200000	256	413
—	831	14341	3, 8000	53	81	872	—	14747	3, 2, 2, 2, 202	140	379
—	832	14347	3, 7002	47	119	873	—	14753	3, 2, 20040	188	229
850	—	14369	3, 5040	92	111	874	—	14759	3, 2, 2002, 3	106	359
851	—	14387	3, 5, 2, 2, 2	86	207	—	854	14767	3, 2, 20004	65	301
—	833	14389	3, 5, 20000	137	223	875	—	14771	3, 2, 202, 2, 2	154	373
—	834	14401	3, 4050	93	109	—	855	14779	3, 2, 20302	113	315
—	835	14407	3, 403, 3	61	199	876	—	14783	3, 2, 206	24	161
852	—	14411	3, 402002	106	273	—	856	14797	3, 2, 3, 2, 200	189	323
—	836	14419	3, 40002, 2	119	283	877	—	14813	3, 2, 30300	148	265
853	—	14423	3, 400003	74	267	—	857	14821	3, 2, 4, 2000	169	269
—	837	14431	3, 4005	29	161	—	858	14827	3, 2, 40002	107	283
—	838	14437	3, 4, 2, 2000	171	271	878	—	14831	3, 2, 404	38	183
854	—	14447	3, 4, 204	42	197	879	—	14843	3, 2, 602	52	149
—	839	14449	3, 4, 3, 30	139	181	—	859	14851	30007, 2	53	113
—	840	14461	3, 4, 500	81	149	880	—	14867	300402, 2	110	259
—	841	14479	3, 303, 4	49	209	—	860	14869	3004000000	181	291
855	—	14489	3, 302, 2, 20	206	291	881	—	14879	30004, 5	32	167
—	842	14503	3, 30002, 3	95	321	—	861	14887	300302, 3	89	299
856	—	14519	3, 300203	82	305	882	—	14891	3003000002	146	381
—	843	14533	3, 3, 2, 3000	181	283	883	—	14897	30003, 2, 30	196	253
857	—	14537	3, 3, 2, 2020	214	293	—	862	14923	3002020002	161	415
858	—	14543	3, 3, 2, 2, 4	56	247	—	863	14929	3002000030	247	315
859	—	14549	3, 3, 2000000	234	379	884	—	14939	3002002002	154	419
—	844	14551	3, 3, 20003	89	323	—	864	14947	30002, 2, 3, 2	147	337
—	845	14557	3, 3, 20300	155	277	885	—	14951	30002, 2, 2, 3	104	355
860	—	14561	3, 3, 3, 40	142	175	886	—	14957	30002, 20200	226	391
—	846	14563	3, 3, 3, 3, 2	109	251	887	—	14969	30002, 4, 20	176	255
861	—	14591	3, 3, 8	10	83	—	865	14983	300004, 3	83	267
—	847	14593	3, 2070	77	87	—	866	15013	3000000002000	293	463
862	—	14621	3, 203, 300	158	279	888	—	15017	3000000000020	322	445
863	—	14627	3, 20203, 2	138	313	—	867	15031	300000203	105	391

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
889	—	15053	30002, 2, 200	236	403	—	891	15439	4, 302, 4	47	205
—	868	15061	3000200000	287	465	911	—	15443	4, 30002, 2	124	295
—	869	15073	30003, 40	171	211	—	892	15451	4, 300202	107	291
890	—	15077	30003, 2000	222	353	912	—	15461	4, 3, 2, 2000	176	279
891	—	15083	3000300002	142	375	913	—	15467	4, 3, 20002	116	305
—	870	15091	30004, 2, 2	113	277	914	—	15473	4, 3, 3, 30	142	185
892	—	15101	3000600	84	157	—	893	15493	4, 204000	135	209
893	—	15107	302, 6, 2	70	151	915	—	15497	4, 203020	170	231
—	871	15121	302, 3030	181	229	—	894	15511	4, 202003	83	297
894	—	15131	302, 3, 202	122	329	916	—	15527	4, 20002, 3	92	311
895	—	15137	302, 2040	174	211	—	895	15541	4, 2002000	215	351
—	872	15139	302, 203, 2	137	311	917	—	15551	4, 2006	22	145
896	—	15149	302, 200200	226	389	—	896	15559	4, 2, 2, 3, 3	75	247
897	—	15161	302, 2, 3, 20	204	293	918	—	15569	4, 2, 20030	190	243
898	—	15173	3020003000	212	331	919	—	15581	4, 2, 20300	146	261
—	873	15187	3020000002, 2	175	417	—	897	15583	4, 2, 205	31	177
—	874	15193	3020002, 20	257	365	—	898	15601	4, 2, 4, 30	129	169
—	875	15199	3020005	41	231	—	899	15607	4, 2, 403	49	187
—	876	15217	30203, 30	183	239	—	900	15619	4006, 2	59	127
899	—	15227	3020402	86	243	920	—	15629	4004, 200	132	223
900	—	15233	303, 60	94	109	921	—	15641	4003, 2, 20	178	251
—	877	15241	303, 3020	177	241	—	901	15643	4003, 202	105	283
—	878	15259	303, 2, 202	117	317	922	—	15647	4003, 5	32	169
901	—	15263	303, 2, 5	34	185	—	902	15649	4002040	151	183
902	—	15269	3030002000	208	329	—	903	15661	4002002008	197	339
—	879	15271	303002, 3	87	295	—	904	15667	4002, 2, 2, 2	133	321
—	880	15277	3030002000	193	333	923	—	15671	4002, 203	78	289
903	—	15287	3030203	72	269	—	905	15679	4002, 6	23	147
—	881	15289	30303, 20	163	235	924	—	15683	400004, 2	106	235
904	—	15299	304, 4, 2	80	179	—	906	15727	4000204	51	241
—	882	15307	304, 2002	103	267	925	—	15731	40003, 2, 2	116	283
—	883	15313	3040030	149	191	—	907	15733	4000300000	181	297
—	884	15319	3040003	65	237	926	—	15737	40004, 20	144	209
905	—	15329	305, 40	96	119	—	908	15739	4000402	79	223
—	885	15331	305, 3, 2	73	169	927	—	15749	402, 4000	136	211
—	886	15349	3060000	89	147	928	—	15761	402, 2030	174	221
906	—	15359	3010	4	43	929	—	15767	402, 2003	80	287
—	887	15361	4, 90	37	41	930	—	15773	402, 2, 300	146	259
—	888	15373	4, 6, 200	79	133	—	909	15787	4020000002	137	359
907	—	15377	4, 5030	96	121	931	—	15791	4020004	52	241
908	—	15383	4, 5003	46	163	932	—	15797	4020200000	194	317
—	889	15391	4, 5, 5	21	109	933	—	15803	4020302	90	251
909	—	15401	4, 400020	156	215	934	—	15809	403, 50	100	119
910	—	15413	4, 4, 20000	148	241	—	910	15817	403, 2020	167	229
—	890	15427	4, 304, 2	81	179	—	911	15823	403, 2, 4	43	191

z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N	z'	z''	Z	Exponenten	$\bar{N}$	N
—	912	15859	4●5, 2, 2	63	155	946	—	16097	5●3, 4●	98	121
—	913	15877	5, 6●●●	67	103	947	—	16103	5●3, 2, 3	52	179
935	—	15881	5, 5●2●	88	119	—	927	16111	5●3●4	29	139
936	—	15887	5, 5, 4	26	109	948	—	16127	5●8	6	53
—	914	15889	5, 4●3●	99	125	949	—	16139	6, 4●●2	56	143
—	915	15901	5, 4, 3●●	89	157	—	928	16141	6, 4, 2●●	81	137
—	916	15907	5, 3●3, 2	79	179	—	929	16183	6, 2, 2●3	45	167
—	917	15913	5, 3●●●2●	153	211	950	—	16187	6, 2, 3●2	58	161
—	918	15919	5, 3●●4	37	169	—	930	16189	6, 2, 4●●	71	129
937	—	15923	5, 3, 2, 2, 2	90	217	951	—	16193	6●●5●	72	85
—	919	15937	5, 2●5●	91	107	952	—	16217	6●●●2, 2●	126	179
938	—	15959	5, 2●●●●3	70	253	953	—	16223	6●●●5	20	113
939	—	15971	5, 2, 2, 3, 2	92	211	954	—	16229	6●2, 2●●●	114	181
—	920	15973	5, 2, 2, 2●●●	157	249	—	931	16231	6●2, 2, 3	47	161
—	921	15991	5, 2, 3●3	49	185	—	932	16249	6●4, 2●	75	109
940	—	16001	5●●6●	72	83	955	—	16253	6●5●●	48	89
941	—	16007	5●●4, 3	50	161	—	933	16267	7, 3●●2	51	131
—	922	16033	5●●●●4●	129	157	—	934	16273	7, 2●3●	81	103
—	923	16057	5●●●3, 2●	141	203	956	—	16301	7●●●2●●	84	145
942	—	16061	5●●●4●●	96	175	957	—	16319	7●6	8	55
—	924	16063	5●●●6	17	113	—	935	16333	8, 2, 2●●	59	101
943	—	16067	5●2, 4, 2	74	165	—	936	16339	8●●2, 2	43	103
—	925	16069	5●2, 3●●●	131	205	958	—	16349	8●3●●	44	79
944	—	16073	5●2, 2●2●	154	211	959	—	16361	9●●2●	48	67
—	926	16087	5●2●●●3	63	229	—	937	16363	9●●●2	29	77
						—	938	16369	10, 3●	31	41
945	—	16091	5●2●2●2	86	235	—	939	16381	12●●	13	25

Diese Tabelle lehrt, dass die successiven Primzahlen der natürlichen Zahlenreihe jenen der zweiten und dritten Gruppe zumeist nicht alternirend entnommen sind, sondern stellenweise fünf, ja sechs Primzahlen derselben Gruppe lückenlos aufeinanderfolgen, wie dies z. B. bei den Primzahlen von der Form: $6l-1$ mit:

7793, 7817, 7823, 7829, 7841, 7853;
12641, 12647, 12653, 12659, 12671, 12689,

ferner bei jenen der dritten Gruppe mit:

1741, 1747, 1753, 1759, 1777, 1783;
9067, 9091, 9103, 9109, 9127, 9133

der Fall ist. Infolge dessen sind auch die Anzahlen: z', z'' für eine und dieselbe obere Grenze: x fast durchgängig von einander verschieden, wobei jedoch die Differenz: $z'-z''$ selbst für die grössten hier vorkommenden Specialisirungen von x eine relativ kleine Zahl bleibt.

Bringen wir schliesslich sämmtliche Primzahlen der Tabelle in Gruppen mit je einem gemeinsamen Werthe von N und bezeichnen die jeweiligen Zähler der mit N als Nenner versehenen Brüche mit N' oder N'', je nachdem die Verwandlung derselben in Kettenbrüche die charakteristischen Exponenten einer Primzahl von der Form $6l-1$ oder einer solchen von der Gestalt: $6l+1$ liefert, so resultirt das Zahlenschema:

N	N'	Z'	N''	Z''
3	2	5	1	7
5	3	11	2	13
	4	17	1	31
7	4	23	5	19
	2	29	1	127
9	5	47	2	61
	8	257		
11	7	41	8	37
	3	59	9	67
			5	97
13	5	53	8	43
	10	71	9	79
	4	113	6	193
	11	131	1	8191
	7	191		
15	8	383	11	73
	2	509		
17	10	89	7	103
	3	251	6	223
			4	241
			8	769
			2	1021
19	12	83	7	109
	8	101		
	15	137		
	5	239		
	16	263		
	6	449		
21	8	107	17	271
			2	4093
23	7	227	18	139
	6	479	16	157
	4	503	10	199
	15	641	21	4099
	3	1019		
	12	6143		
25	11	197	18	151
	7	233	16	163
	22	1031	4	1009
			17	1279
			12	12289
			2	16381
27	17	167	8	229
	22	269	5	499
	16	353	20	577
	23	521		
29*	21	149	6	991
	17	179	25	1039
	20	317	26	2053

N	N'	Z'	N''	Z''
29*	22	1151	10	3583
	3	4091		
31	19	173	18	181
	24	281	12	211
	14	389	17	379
	4	2039	9	463
			7	487
			27	1033
			25	1087
			23	1153
			5	2017
			21	5119
33	14	401	23	313
	5	1013	19	367
	29	2063	28	523
35	19	761	27	283
			13	433
37	26	311	29	277
	14	431	23	337
	8	491	11	457
	17	773	30	541
	22	1409	24	643
	31	2111	15	1663
			33	4111
			9	7681
39	14	443	17	397
	11	929	28	607
	5	4079	8	3967
41	30	293	29	307
	24	359	25	349
	16	419	23	373
	12	461	17	409
	9	977	15	439
	28	1277	19	1543
	35	2081	34	2113
	36	4127	5	8161
	8	7937	10	15361
			4	16369
43	12	467	34	547
	33	569	24	751
	13	911	10	967
	28	1283	8	997
	17	3329	23	1531
	11	15359	15	1789
			37	4159
45	29	647	28	673
	17	863		
	38	1049		
	32	1217		
47*	17	881	36	571

N	N'	Z'	N''	Z''
47*	20	1601	27	1471
			21	1567
			9	1987
			7	2029
			32	2557
			22	3079
			41	4129
			5	8179
49	30	347	31	331
	13	953	19	421
	17	3581	34	631
	41	8447	20	829
			11	1951
			9	1999
			26	3067
			44	8209
51	37	593	28	757
	31	701	43	1051
	11	983		
53	41	563	30	739
	31	719	37	1249
	23	797	25	6151
	19	887		
	42	1091		
	24	1553		
	16	1823		
	8	2027		
	7	4073		
	21	13313		
	9	16127		
55	43	557		
	31	743		
	7	16319		
57	13	971	47	1063
	20	1787		
	31	3041		
59	23	839	34	733
	32	1523	26	787
	16	1889	18	907
	37	2687	27	1549
	9	4049	21	1777
	31	12281	11	1993
			46	2239
			22	3457
			7	8167
61*	43	617	44	601
	39	653	36	709
	25	827	22	883
	48	1103	18	919
	24	1667	19	1801
	16	1913	52	2083

N	N'	Z'	N''	Z''
61*	53	2069	50	2143
	27	3137	38	2689
	11	4001	40	10243
63	17	947	26	823
	52	1061	23	1759
	29	3089	11	2011
			50	2179
65	47	599	46	613
	42	1289	18	937
	38	1439	23	1783
	12	1997	29	6271
	56	4157	58	8221
	37	11777	28	12799
67	49	587	55	1069
	14	1979	53	1093
	12	2003	43	1297
	57	2087	29	1597
	51	2297	16	3847
	54	4349	10	4057
	52	4481		
	36	6113		
	7	16361		
69	29	809	40	727
	19	941	56	2161
	38	1511	47	5113
	53	2273		
	41	2819		
	26	6911		
	8	8171		
71	45	659	50	619
	27	857	26	877
	56	1097	55	1123
	40	1487	51	1213
	32	1559	29	1657
	16	1949	38	3061
	33	3083	28	3331
	58	4289		
73	32	1583	57	1117
	28	1697	43	1423
	47	2591	41	1489
	23	3593	17	1933
	19	3833	62	2089
			54	2311
			50	2551
			63	4153
			51	4993
			15	7933
75	31	821	46	691
	59	2207	53	1231
	23	3617	41	6079
	67	8219		
77	34	1571	23	7297
	18	1931	48	10753
	65	2099	8	16363
	57	2309		
	53	2543		
	45	2879		
79	49	677	50	661
	56	1223	30	859
	22	1871	61	1129
	65	2129	57	1201
	42	6131	51	1291
	32	6653	31	1669
	43	12161	12	4051
	9	16349	19	7687
			68	8317
81	68	4217	34	811
	32	6659	62	2287
	53	10247	52	2593
			14	4027
			43	6133
			26	14341
83	22	1907	23	1873
	51	2753	32	3391
	25	14591	24	3709
	15	16001	63	4603
			72	8287
			66	8707
85	62	1181	46	3049
	48	1481	31	7039
	36	1607	27	7177
	26	1811		
	18	1973		
	47	3011		
	74	4133		
	22	7673		
	13	16193		
87	64	1163	55	1327
	37	3203	53	1399
	14	8069	38	3169
	77	8231	73	4219
			26	14593
89*	55	683	34	853
	26	1847	57	1303
	73	2141	25	1861
	69	2243	40	3121
	61	2549	16	4003
	49	3023	37	6529
	39	3167	31	7159
	72	4337	19	7873
	14	8081	17	7951
	13	16253	42	12301
89*			36	13309
91	66	1187	27	1831
	71	2237	32	3571
	41	3119	24	3823
	37	3323	20	3907
	12	8147	48	12277
	69	9209		
	55	11261		
	33	14081		
93	52	1499	38	3313
	64	5087	22	3853
	14	8111	79	4177
			77	4231
95	66	1259	78	2137
	36	1721	52	3037
	37	3359	41	6397
	17	4007	84	8233
	44	6173		
	34	7103		
	14	8123		
	69	9473		
	33	14321		
97	76	1109	71	1171
	62	1307	41	1609
	60	1361	74	2293
	36	1733	38	3343
	26	1901	30	3613
	79	2153	22	3889
	67	2531	77	4357
	59	2801		
	23	3851		
	17	4019		
	34	7151		
99	70	1229	73	4639
	58	1433	71	4861
	86	4139	61	5503
	82	4229	53	6121
	64	5153	17	8059
	26	7649	68	10177
101	64	1319	57	1483
	73	2399	39	1693
	74	4673	37	1753
	60	5639	22	3919
	89	8243	77	4591
	75	9221	69	5107
	59	11519	47	6163
	35	14327	88	8263
			82	8641
			70	10111
			12	16333
103*	66	1301	39	1723

N	N'	Z'	N''	Z''
* 103	73	2447	42	3319
	65	2657	40	3361
	29	3719	32	3607
	46	6269	30	3697
	16	8093	18	4021
	91	8237	45	6337
	83	8699	20	15877
	81	8831	14	16273
	67	10271	12	16339
105	76	1193	61	1447
	67	2621	29	1879
	23	3911	62	2833
			32	3631
			59	5953
			88	8443
			68	10303
107	66	1373	47	1579
	60	1493	41	1699
	77	2417	88	2131
	29	3779	82	2281
	25	3863	76	2437
	19	4013	38	3559
	90	4211	30	3727
	93	8273	83	4483
	73	10223	20	15937
109	64	1427	69	1321
	46	1613	63	1459
	90	4241	84	2269
	60	6047	76	2503
	39	14207	43	6661
	29	15233	17	8089
	21	15887	94	8311
			88	8689
			80	9343
			70	10369
			62	11779
			42	13567
			34	14401
			26	15391
			16	16249
111	46	1637	41	1741
	71	2609	31	1867
	59	12263	62	3001
	35	14369	23	7927
113	83	2333	82	2371
*	73	2579	70	2719
	65	2939	64	2953
	49	3191	42	3463
	21	3989	24	3943
	44	6719	69	5569
	93	8513	67	5647

N	N'	Z'	N''	Z''
* 113	17	16223	96	8353
			32	14851
			20	16063
115	32	7487	81	1237
	24	7919	52	3109
	22	7949	42	3517
	18	8087	97	4201
	61	12269	93	4339
			83	4801
			88	9151
117	83	2441	49	1627
	28	7691	43	1747
	41	14303	89	4597
			53	6211
			76	10273
119	50	1619	73	1381
	87	2351	69	1453
	45	3449	82	2539
	43	3527	76	2617
	86	4799	36	3643
	103	8291	32	3793
	67	11903	33	7489
	31	15329	100	8431
	25	15809	72	11257
	23	15881	38	14347
121	87	2423	71	1429
	45	3461	84	2521
	43	3557	76	2683
	37	3623	35	7417
	86	4871	96	8719
	38	7193	92	9199
	18	8117	54	12541
	79	10253	42	14323
	65	12227		
	53	12671		
	29	15377		
	21	16097		
123	76	1367	52	3217
	34	1877	101	4273
	71	2927	95	4513
	38	7229	91	4621
			85	5059
			73	5641
125	53	3209	76	2803
*	33	3821	87	5023
	27	3929	29	7741
	96	4547	23	7993
	56	6257	19	8101
	46	6977	68	12163
	97	8963	24	15889
	67	12239		

N	N'	Z'	N''	Z''
* 125	57	12413		
127	93	2339	100	2203
	79	2693	92	2383
	71	2999	80	2671
	49	3389	70	3019
	35	3761	103	4327
	29	3881	87	5101
	72	5903	77	5623
	58	6203	73	5881
	46	7043	37	7393
	40	7187	33	7669
			68	12241
			28	15619
129	73	2957	56	3187
	53	3299	101	4447
	106	4271	59	6199
	94	4733	23	8017
	70	6089	110	8329
	28	7841	20	16189
	109	8387		
	95	9281		
	91	9857		
131	76	1451	55	1621
	50	1709	36	3769
	101	2267	30	3877
	108	4253	57	6367
	100	4583	114	8269
	77	11393	104	8713
	61	12323	72	12097
	59	12479	70	12253
			58	12547
			54	13183
			18	16267
133	75	2969	82	2749
	29	3917	48	3529
	52	6689	23	8053
	30	7793	96	9601
	115	8297	54	13297
	109	8573	32	15373
	101	9203		
	79	11279		
135	32	7703	56	3271
			107	4363
			53	6673
			37	7549
137	29	3947	106	2251
*	32	7727	84	2767
	30	7823	105	4561
	24	8039	79	5857
			75	6073
			56	13249

N	N'	Z'	N''	Z''
* 137			54	13327
			22	16141
139	109	2213	98	2467
	41	3677	30	3931
	114	4283	97	4999
	86	5441	33	7699
	95	10211	110	8737
	79	11783	76	12157
			54	13441
			24	16111
141	59	3257	86	2791
	41	3701	82	2887
	116	4259	115	4297
	104	4637	91	5167
	80	5897	122	8293
	50	7121		
	38	7583		
143	83	2897	112	2221
	31	3923	84	2851
	98	5099	103	4831
	64	6263	27	7963
	40	7457		
	30	7907		
	85	11273		
	23	16139		
145	106	4703	52	3547
	94	5147	44	3637
	64	6287	122	8419
	54	6917	104	9721
	26	8009	82	11839
	123	8369		
	117	8693		
	33	15551		
	19	16301		
147	83	2963	64	3181
	53	3533	62	3229
	82	6011	65	6277
	109	9227	38	15349
			32	15679
149	57	3407	108	2377
	41	3767	94	2659
	42	7433	84	2971
	69	12347	44	3673
	43	14843	123	4243
			106	9733
			88	11329
			68	12409
			54	14083
			46	14461
151 *	89	2843	92	2797
	59	3347	62	3301

N	N'	Z'	N''	Z''
* 151	118	4463	56	3469
	104	5081	111	4657
	94	5381	57	6907
	127	8423	47	7207
	123	8609	128	8377
	107	9791	116	9091
	69	12401	70	12343
	41	15107		
153	97	2633	112	2341
	55	3539	64	3259
	41	3803	56	3511
	94	5507	95	5407
	88	5879	83	6091
	70	6197	59	6781
			35	7759
155	57	3491	68	3163
	122	4409	119	4549
	108	5009	113	4729
	42	7559	99	5233
	34	7817	33	7879
	101	10259	118	9187
	59	13697	32	15859
157	111	2459	71	6217
	99	2663	130	8461
	91	2909	30	15901
	48	7247	28	16033
	129	8543		
	89	11807		
	73	12329		
	43	15101		
159	115	2393	112	2473
	97	2789	100	2677
	59	3467	88	12037
	47	3671		
	116	4721		
	98	5501		
	86	6101		
	113	9743		
	109	10193		
	103	10301		
	101	10499		
	89	11969		
	85	12251		
	71	12539		
161 *	95	2837	66	3307
	102	5279	113	4987
	34	7901	57	7129
	103	10433	136	8389
	47	14783	60	13831
	29	16007	58	14143
	25	16187	50	14431

N	N'	Z'	N''	Z''
* 161			24	16231
163	119	2357	105	5179
	120	4643	91	6007
	96	5693		
	90	6029		
	58	7109		
	137	8429		
	39	15383		
165	101	2777	46	3739
	49	3659	74	12511
	107	10289		
	29	16067		
167	121	2381	98	2857
	116	5039	60	3541
	135	8681	131	4423
	47	14879	97	5791
			75	6247
			120	9697
			26	16183
169	119	2477	139	4261
	105	2699	107	5281
	120	4877	61	7057
	108	5231	49	7411
	100	5657	138	8581
	36	7877	132	8929
	109	10337	110	10267
	73	12791	44	15331
	63	13829	38	15601
	37	15647	32	15919
171	124	4751	106	2713
	74	6389	50	3691
			131	4567
			53	7219
			47	7537
173	134	4493	100	2917
	122	4931	71	6607
	120	5051	53	7237
	127	9341	31	8011
			128	9241
175	47	3797	128	2347
	138	4391	41	7717
	62	7127	142	8647
	48	7547	106	11251
	53	14561		
	31	16061		
177	140	4373	112	2647
	110	5393	97	6067
	80	6221	55	7213
	74	6521	47	7621
	131	9239	40	15583
	127	9719		

N	N'	Z'	N''	Z''
179	129	24111	68	3433
	111	27111	50	3733
	105	2861	73	6637
	75	3251	41	7753
	140	4451	132	9277
	106	5651	42	15427
	78	6353	34	15907
	145	8669		
	99	12041		
	53	14657		
	47	15299		
	31	16103		
	27	16217		
181	105	2903	133	4663
	142	4421	79	6343
	126	5021	71	6679
	81	12527	49	7561
	77	12809	39	7867
	27	16229	138	9181
			114	10687
			100	12049
			82	12421
			56	14449
183	134	4679	148	8677
	118	5171	40	15649
	53	14831		
185	76	6599	109	5689
	56	7283	107	5827
	127	10181	142	9103
	67	14087	34	15991
	49	15263		
	43	15473		
187	79	3221	116	2707
	120	5189	103	6043
	82	6329	73	6703
	145	8969	42	15607
189	134	4889		
	116	5519		
	139	9311		
191	118	5471	80	3253
	151	8753	74	3373
	149	8951	113	5659
	121	10559	158	8467
	79	13121	110	11743
			50	15313
			40	15823
193	142	4649	149	4519
*	136	4943	133	5077
	122	5309	113	5743
	108	5987	109	5923
	106	6053	85	6301
*	74	6791	51	7639
	60	7211		
195	136	5003	113	5821
			86	12577
			74	13759
197	154	4457	77	6691
	142	4817	71	7069
	76	6779	162	8527
	52	7643		
	143	9479		
	81	13187		
	61	14447		
199	123	2729	144	2389
	84	6449	115	5839
	145	9467	45	7789
	137	10169	162	8623
	113	11789	156	8863
	109	12143	152	9157
			122	11071
			90	12433
			88	12553
			70	14281
			62	14407
201	118	5711	119	5653
	76	6899	83	6577
	56	7481	47	7723
	46	7757	148	9283
	59	14723	92	12391
203	160	4397	159	4441
	155	9161	157	4507
	141	10079	75	6961
			36	16057
205	157	9137	129	5347
	131	10463	127	5437
			113	6037
			89	6373
			61	7309
			162	8761
			48	15439
			36	16069
207	116	5981	76	3499
	44	7883	151	4723
	95	12377	127	5521
	77	13841	164	8731
	65	14387	152	9337
	61	14717	146	9859
			86	13063
209	129	2741	91	6361
*	81	3371	164	8839
	130	5387	144	10159
	118	5927	134	10399
*	56	7607	124	11287
	75	14177	64	14479
	45	15737	48	15493
211	78	6959	147	5011
	171	8663	59	7459
	83	13337	154	9439
	57	15137	150	9739
	45	15749	134	10501
	39	15971	128	11239
	37	16073	114	12211
			92	12703
			58	15073
			40	15913
213	154	4793	124	11527
	136	5237		
	134	5351		
	130	5573		
	89	13049		
215	166	4517	133	5443
	152	4919	97	6229
	136	5297	79	6991
	64	7307	63	7369
	58	7577		
	51	15401		
217	78	7079	157	4783
	127	11489	153	4933
	89	13217	139	5209
	41	15923	125	5869
			178	8563
			120	12043
			82	13807
219	154	4967	155	4903
			95	6379
			83	6883
			67	7243
			65	7321
221	84	6863	96	12739
	62	7451		
	141	10487		
	97	12641		
	87	13331		
	47	15761		
223	98	6311	157	4957
	82	6983	143	5197
	66	7331	131	5701
	175	8837	144	10321
	49	15629	132	11311
			70	14389
			48	15739
225	98	6359	164	9463
*	62	7523	158	9967

N	N′	Z′	N″	Z″
* 225	191	8363	142	10627
	101	12497	86	13633
227	160	4937	167	4651
	144	5261	93	6619
	134	5669	87	6793
	128	5939	83	7027
	100	6299	67	7351
	88	6737	61	7591
	84	6947	176	8971
	179	8783	132	11551
			102	12487
229	132	5861	161	4969
	50	7829	135	5683
	129	11897	97	6427
	67	14753	158	10141
			62	15121
			48	15817
			40	16087
231	134	5807	97	6481
	50	7853	190	8521
	169	9377	106	12379
	145	10739	62	15199
	131	11801		
	125	12197		
	53	15497		
233	89	3413	144	2731
	142	5591	190	8599
	86	6971	168	9631
	64	7541	138	11299
	105	12473	90	13537
235	146	5399	63	7603
	163	10103	184	8893
	149	10529	62	15289
	139	11321		
	129	12113		
	51	15683		
	41	16091		
237	104	6323	145	5563
	98	6563	62	15319
	175	9257		
	167	9887		
239	168	4973	99	6553
	138	5849	94	13339
	66	7517	64	15217
241	186	4523	147	5581
	92	6833	141	5749
	189	8849	89	6967
	93	13553	98	13291
	57	15413	88	14071
	51	15791	64	15241
			52	15727
243	154	5273	103	6421
	140	5867	188	9007
	157	10313	178	9349
	133	12149	148	11197
	65	15227	136	11971
	55	15569		
245	151	11003	103	6469
			106	12781
			104	12829
			86	14293
247	68	7529	179	4759
	203	8537	56	15559
	201	8627		
	145	11423		
	75	14543		
249	76	7253	95	6841
	197	8741	158	10513
	151	11243	92	13921
			46	15973
251	104	6551	181	4813
	98	6701	147	5737
	207	8501	162	10333
	173	10151	142	11833
	145	11681	76	14563
	141	11909	74	14713
	109	12743		
	89	14243		
	55	15641		
	53	15803		
253	160	5303	179	4909
	68	7589	182	9679
	193	9173	162	10429
	139	12101	156	10993
	71	14897	148	11503
	47	15959	90	14221
255	112	6317	163	5227
	71	14969		
257	188	4691	181	4951
	108	6473	162	10657
	177	10163	118	12373
	159	10883	116	12451
	151	11399	106	13177
	139	12203	98	13693
	113	12611		
259	183	9851	101	6709
	167	10343	204	8803
	163	10691	146	11887
	113	12689	116	12517
	107	13151	110	12823
	73	14867		
	55	15773		
261	59	15581	200	9127
			188	9661
			184	9871
			182	10009
			164	10723
263	154	5741	163	5431
	100	6857	111	6451
	207	8819	109	6547
	203	9041	71	7573
	185	9923	214	8629
	145	12071	78	14653
265	154	5783	153	5851
	117	12569	186	9973
	77	14813	148	12007
267	98	7001	79	7333
	83	14423	172	10357
			74	14983
			70	15307
269	104	6761	165	5527
	113	12959	75	7477
	71	15287	210	8941
			156	11617
			78	14821
271	196	4787	188	10099
	112	6569	118	12721
	80	7349	84	14437
	221	8597		
	209	9059		
	189	10007		
	187	10139		
	171	10631		
	111	13241		
273	100	7013	101	6949
	215	8807	80	14737
	199	9461		
	193	9839		
	107	13367		
	85	14411		
275	171	10781	226	8539
			162	11383
			102	13873
277	160	5843	171	5479
	105	13763	161	5779
			218	8821
			174	10729
			122	12601
			84	14557
			76	15091
279	173	10847	176	10639
*	107	13577	106	13729

N	N'	Z'	N''	Z''
* 279	83	14621		
	65	15461		
281	116	6581	109	6733
	217	9029	162	11719
	159	11831		
	101	14159		
283	221	8933	175	5449
	219	8999	208	9319
	205	9533	156	12073
	201	9749	88	14419
	127	12503	86	14533
	107	13799	82	14827
	61	15731	62	15643
285	179	10733	202	9787
	101	14249		
287	178	5417	181	5323
	176	5531	109	6871
	227	8747		
	225	8861		
	121	12923		
	61	15767		
289	80	7499	209	4789
	205	9767	162	11953
	63	15671		
291	107	13967	178	11131
	89	14489	82	14869
			68	15451
293	170	5801	81	7507
	89	14537	204	10039
	87	14639		
	79	15161		
295	108	7019	183	5413
	171	11633	226	9133
	69	15443	162	12109
			78	15271
297	215	9539	214	9649
	205	10133	134	12457
	163	12119	68	15511
			64	15733
299	215	9689	183	5557
	193	10331	186	10771
	127	12821	122	13267
	125	13043	84	14887
	111	13859		
301	187	10799	115	6823
	183	11213	88	14767
	127	12911		
303	116	6803		
*	223	9293		
	137	12437		

N	N'	Z'	N''	Z''
* 303	115	13757		
305	128	6491	236	9001
	239	8867	234	9109
	221	9521	116	13711
	187	11069		
	137	12491		
	93	14519		
	71	15467		
307	178	5813	196	10477
	177	11717	120	13381
			110	14197
309	239	9011	242	8887
	181	11471	226	9391
	175	11813	134	12763
	113	14051		
311	196	5333	240	9049
	192	5477	184	11317
	227	9437	182	11491
	127	13259	176	11827
	71	15527	84	15139
313	227	9497	121	6763
	181	11657	222	9769
	93	14627	220	9949
			138	12583
			132	12919
315	173	12107	92	14779
			88	14929
317	186	5717	131	6571
	203	10427	250	8779
	177	12011	220	10093
	139	12659	194	11119
	123	13457	184	11587
	67	15797	130	13219
			120	13789
			114	14149
			84	15259
319	233	9413	118	13903
	179	11933		
321	203	10607	140	12697
	133	13103	116	14107
	119	13883	98	14503
			70	15667
323			142	12613
			126	13411
			116	14173
			98	14551
			94	14797
325	189	11549	254	8923
	119	14033	184	11821
			124	13681

N	N'	Z'	N''	Z''
327	209	10457		
	137	13007		
329	211	10391	122	13879
	89	15131		
	87	15269		
331	203	11057	256	9013
	121	14057	242	9403
	119	14153	202	11149
	89	15173		
333	241	9551	118	14251
	203	11171	88	15277
	127	13691		
335	243	9491	123	6997
	241	9677	196	11497
	147	12647	142	12841
337	208	5483	209	5419
	128	6869	246	9433
	243	9629	148	12637
	237	9929	94	14947
	189	11939		
339			200	11353
			190	11959
			142	13009
			74	15661
341	237	10061	246	9613
	201	11369	208	11161
	141	13127	100	14731
343			131	6829
345	193	11981	266	9067
			214	10831
347	255	9323	246	9781
			220	10531
349	243	10037	146	13033
			144	13171
351	215	11087	80	15541
	197	11927		
353	245	10091	222	10711
	149	12899	204	11677
	97	15077		
355	251	9833	274	9043
	219	10979	154	12757
	99	14951	136	13597
357	131	14009	226	10567
359	219	11159	254	9817
	137	13679	140	13417
	105	14759	76	15787
361	261	9587	208	11731
*	213	11351		

N	N'	Z'	N''	Z''
* 361	151	13037		
363	265	9431	232	10459
	203	11987	160	12589
365	159	12713	206	11863
			134	13999
			98	15193
367	255	10067	268	9421
	227	10889	266	9511
	161	12653	206	11923
	155	12893	140	13687
	109	14633		
369	143	13487		
373	273	9371	158	12853
	269	9623	154	13159
	229	11027		
	109	14771		
375	103	15083		
377	144	6827	112	14629
	219	11579		
	159	12917		
	147	13421		
379	231	11177	268	9829
	147	13469	148	13399
	115	14549		
	111	14747		
381	215	11867	146	13591
	107	14891		
383	161	12941	238	10789
	157	13229		
387	227	11447	142	14011
389	163	13001		
	151	13451		
	105	15149		
391	145	13877	282	9619
	109	14957	108	15031
393 *	287	9419	166	12889
* 393			152	13513
395	153	13499		
397	281	9803	246	10867
	251	10613	242	11173
	245	10973	146	13963
	151	13709		
401			282	9931
			246	11047
403	255	10589	284	9883
	249	10937	280	10069
	153	13751	254	10663
	149	13913	226	11941
	111	15053		
405			178	12619
407	239	11411	288	9811
	235	11699		
	171	12953		
409	121	14669	288	9907
411	157	13649		
413	255	10949	302	9397
	157	13721	264	10453
	121	14741	158	13627
415	261	10709	254	11113
	243	11483	172	13093
	161	13463	152	14029
			116	14923
417	175	12983	242	11593
			154	13933
			112	15187
419	265	10601	242	11689
	155	13901		
	117	14939		
425			268	10651
427			264	10909
431	303	9941		
433 *	265	11117	254	11443
* 433			250	11701
			128	14683
437	181	13109	270	10939
	129	14699	268	11059
			256	11467
441	167	13781	272	10987
443	173	13397	312	9901
			274	10891
			186	12967
445	123	15017		
449			284	10597
453	187	13163		
455			282	10861
			192	12907
			188	13147
457	265	11621		
	169	13907		
463	287	10853	194	13003
	179	13523	176	13723
	171	13931	128	15013
465			128	15061
467	271	11597	338	9547
			274	11437
			196	12979
469			338	9643
			290	10903
473	181	13619	292	10957
			196	13099
485			188	13477
493	181	13997	302	11083
499	191	13613		
503	317	10667	192	13669
505	313	10859	212	12973
545			338	10837
547	335	11093		

Um auf Grundlage des vorstehenden Zahlenschemas zunächst die aus der Beschaffenheit von λ_m abstrahirte arithmetische Folgerung vollständig präcisiren zu können, müssen früher noch die untere und obere Grenze: $Z^{(0)}$, $Z^{(1)}$ für sämmtliche, irgend einer ungeraden Zahl: N durch den Algorithmus (A) coordinirbare einfache und zusammengesetzte Zahlen von der Gestalt: $6l \pm 1$ theoretisch festgestellt werden.

Zu diesem Zwecke ist in erster Linie eine allgemeine Auflösung der aus dem Satze (𝔈) ihren Ursprung nehmenden Gleichungen:

$$e_m = N, \quad e_m - e_{m-5} = N$$

nach m erforderlich, wobei man vier, mit den Constanten: [1]

$$(\tau)\ \cdots \begin{cases} \gamma = \dfrac{1}{\mathrm{Log}\,(1+\sqrt{5}) - \mathrm{Log}\,2} = 4\cdot 7849720, \\ \delta' = \mathrm{Log}\,(5+\sqrt{5}) - \mathrm{Log}\,5 = 0\cdot 1605326, \\ \delta'' = \mathrm{Log}\,(20-6\sqrt{5}) - \mathrm{Log}\,5 = 0\cdot 1194929 \end{cases}$$

versehene Formeln gewinnt, welche sammt ihren Einschränkungen durch das Schema:

$$m = 3n, \quad 3n+1.$$

m ungerade	$m_1 = \gamma\{\mathrm{Log}\,(N+\sqrt{N^2+0\cdot 8}) - \delta'\}$,
m gerade	$m_2 = \gamma\{\mathrm{Log}\,(N+\sqrt{N^2-0\cdot 8}) - \delta'\}$.

$$m = 3n+2.$$

m ungerade	$m_3 = \gamma\{\mathrm{Log}\,(N+\sqrt{N^2+8\cdot 8}) - \delta''\}$
m gerade	$m_4 = \gamma\{\mathrm{Log}\,(N+\sqrt{N^2-8\cdot 8}) - \delta''\}$

darstellbar sind. Hienach nähern sich die jeweiligen numerischen Werthe von m_2, m_4 bei wachsendem N immer mehr jenen von m_1, m_3, so dass m_1, m_2, m_3, m_4 für grössere N näherungsweise durch die, ebenfalls drei irrationale Constanten:

$$\gamma,\ \delta_1 = \mathrm{Log}\,2 - \delta' = 0\cdot 1404974, \quad \delta_2 = \mathrm{Log}\,2 - \delta'' = 0\cdot 1815371$$

enthaltenden Gleichungen:

$$m_1 = m_2 = \gamma\{\mathrm{Log}\,N + \delta_1\} = m', \quad m_3 = m_4 = \gamma\{\mathrm{Log}\,N + \delta_2\} = m''$$

bestimmt erscheinen, für welche die Differenz: $m'' - m'$ den von N unabhängigen Werth:

$$\gamma(\delta' - \delta'') = \frac{\mathrm{Log}\,(13+5\sqrt{5}) - \mathrm{Log}\,22}{\mathrm{Log}\,(1+\sqrt{5}) - \mathrm{Log}\,2} = 0\cdot 1963739$$

---

[1] Die hier benützten Brigg'schen Logarithmen sind behufs einer formalen Unterscheidung von den früher vorgekommenen natürlichen Logarithmen mit grossen Anfangsbuchstaben versehen worden.

besitzt. Die hier gegebenen Formeln für m_1, m_2 m_3, m_4 vermitteln dann ihrerseits die Auffindung von vier, durch die Bedingungen:

$$\begin{array}{llll} n_1 \text{ die grösste ungerade Zahl von der Form } \left\{\begin{matrix}3n+1,\\ 3n\end{matrix}\right\} & \lesseqgtr m_1, \\ n_2 \quad " \quad " \quad \text{gerade} \quad " \quad " \quad " \quad " & \left\{\begin{matrix}3n+1,\\ 3n\end{matrix}\right\} & \lesseqgtr m_2, \\ n_3 \quad " \quad " \quad \text{ungerade} \quad " \quad " \quad " \quad " & 3n+2 & \lesseqgtr m_3, \\ n_4 \quad " \quad " \quad \text{gerade} \quad " \quad " \quad " \quad " & 3n+2 & \lesseqgtr m_4 \end{array}$$

vollständig gekennzeichneten Hilfszahlen: n_1, n_2, n_3, n_4, deren grösste von Fall zu Fall jenem Werthe von m gleich ist, für welchen e_m resp. $e_m — e_{m-5}$ mit dem Nenner des, den charakteristischen Kettenbruch von $Z^{(0)}$ erzeugenden gemeinen Bruches identisch wird. — Entsprechend der vierfachen Gliederung des Formelsystems von m besitzt also auch $Z^{(0)}$ im Ganzen vier, in dem Schema:

$$m = 3n, \quad 3n+1.$$

m ungerade.	m gerade.
$Z^{(0)} = \frac{1}{3}(2^{m+1} — 1).$	$Z^{(0)} = \frac{1}{3}(2^{m+1} + 1).$

$$m = 3n+2.$$

$Z^{(0)} = \frac{1}{3}(2^{m+1} — 1) — 2.$	$Z^{(0)} = \frac{1}{3}(2^{m+1} + 1) + 2.$

zusammengefasste Darstellungen, welche für sämmtliche vorkommenden Specialisirungen von N eine eindeutige Bestimmung von $Z^{(0)}$ ermöglichen, jedoch nur ausnahmsweise zugleich die kleinste, N coordinirte Zahl liefern.

Zur näheren Detaillirung dieser allgemeinen Resultate mögen die nachstehenden sechs Beispiele dienen, von welchen speciell das fünfte und sechste die weitgehende praktische Brauchbarkeit der Näherungswerthe: m', m'' ersichtlich machen:

$N=7$:

$$\begin{array}{l} m_1 = 4 \cdot 724477,\ n_1 = 3;\quad m_2 = 4 \cdot 707512,\ n_2 = 4; \\ m_3 = 5 \cdot 000000,\ n_3 = 5;\quad m_4 = 4 \cdot 812123,\ n_4 = 2; \\ m = 5,\ Z^{(0)} = \frac{1}{3}(2^6 — 1) — 2 = 19. \end{array}$$

$N=13$: $m_1=6\cdot004919,\ n_1=3;\ m_2=6\cdot000000,\ n_2=6;$
$m_3=6\cdot225376,\ n_3=5;\ m_4=6\cdot171242,\ n_4=2;$
$m=6,\ Z^{(0)}=\frac{1}{3}(2^7+1)=43.$

$N=53$: $m_1=8\cdot923036,\ n_1=7;\ m_2=8\cdot922740,\ n_2=6;$
$m_3=9\cdot120887,\ n_3=5;\ m_4=9\cdot117633,\ n_4=8;$
$m=8,\ Z^{(0)}=\frac{1}{3}(2^9+1)+2=173.$

$N=89$: $m_1=10\cdot000105,\ n_1=9;\ m_2=10\cdot000000,\ n_2=10;$
$m_3=10\cdot197004,\ n_3=5;\ m_4=10\cdot195849,\ n_4=8;$
$m=10,\ Z^{(0)}=\frac{1}{3}(2^{11}+1)=683.$

$N=555$: $m'=13\cdot803641,\ n_1=13,\ n_2=12;\ m''=14\cdot000015,$
$n_3=11, n_4=14; m=14, Z^{(0)}=\frac{1}{3}(2^{15}+1)+2=10925.$

$N=1597$: $m'=16\cdot000000,\ n_1=15,\ n_2=16;\ m''=16\cdot196374,$
$n_3=11,\ n_4=14;\ m=16,\ Z^{(0)}=\frac{1}{3}(2^{17}+1)=43691.$

Während auf solche Art die Berechnung des jeweiligen Werthes von $Z^{(0)}$ acht beziehungsweise sechs Hilfsgrössen erheischt, kann jener von $Z^{(1)}$ für alle vorkommenden Specialisirungen von N direct ermittelt werden. Da nämlich die Theilnennersummen: s der den Brüchen:

$$\frac{1}{N},\ \frac{N-1}{N};\ \ldots\ \frac{\rho}{N},\ \frac{N-\rho}{N};\ \ldots\ \frac{N-1}{2N},\ \frac{N+1}{2N}$$

gleichwerthigen Kettenbrüche insgesammt der Bedingung: $s \gtrless N$ genügen, ist $Z^{(1)}$ stets mit dem grösseren der beiden dyadischen Producte: 1^N, $10^{N-2}1$ identisch, d. h.

$$(21)\ldots Z^{(1)}=2^N-1,$$

welche Formel zugleich die grösste, N coordinirte Zahl[1] bestimmt.

[1] Dieselbe besitzt gemäss unserer Discussion von D_1 für alle hier in Betracht kommenden Specialisirungen von N die Gestalt: $6l+1$.

Im Anschlusse hieran lässt sich unsere auf das Verhalten von λ_m basirte Folgerung unter Einbeziehung des letzten Zahlenschemas und der Sätze (*A*), (*B*), (*C*) nunmehr zu folgendem arithmetischen Gesetze präcisiren:

(*H*) Jede der Reihe: 5, 7, 9, 11, ... angehörige Zahl: N besitzt ausser ihren beiden topologisch-arithmetisch coordinirten Primzahlen wenigstens eine und höchstens $2(M-1)$ rein arithmetisch zugeordnete Primzahlen, deren Werthe insgesammt zwischen den Grenzen: $Z^{(0)}-1$ und 2^N gelegen sind.

Hiebei wird gemäss den für $Z^{(0)}$ bestehenden Formeln die untere Primzahlengrenze im Vergleiche zur oberen bei wachsendem N schnell sehr klein, so dass sich die Anzahlen jener Zahlen von der Gestalt: $6l\pm1$, welchen die zu N und $N+2$ gehörigen Primzahlen entnommen werden, für grössere N nahezu genau wie 1 zu 4 verhalten. [1]

Um endlich noch die Beziehungen zwischen den, einer und derselben ungeraden Zahl topologisch-arithmetisch und rein arithmetisch zugeordneten Primzahlen kennen zu lernen, braucht man nur zu untersuchen, wie sich die der ersten und dritten Tabelle [2] gemeinsamen Primzahlen zu den übrigen, der dritten Tabelle allein angehörigen Primzahlen verhalten, und gewinnt so das nachstehende topologische Gesetz:

(VIII) Die beiden, einer gegebenen ungeraden Zahl: N topologisch-arithmetisch coordinirten Primzahlen von den Formen $6l-1$ und $6l+1$ sind stets die kleinsten unter allen Primzahlen, welche sich N durch den Algorithmus (*A*) rein arithmetisch zuordnen lassen.

Dieses Gesetz gilt kraft seiner empirischen Begründung ausnahmslos für alle drei- bis vierzehnstelligen Prim-

---

[1] So besitzt der Quotient beider Anzahlen beispielsweise schon für $N=51$ den Werth: 0·249,999,999,999,986.

[2] Infolge ihrer Beschränkung auf drei- bis vierzehnstellige Primzahlen wird die dritte Tabelle in Bezug auf die übrigen, der Reihe der ungeraden Zahlen arithmetisch coordinirten Primzahlen schon für $N=17$ unvollständig, indem die beiden dyadischen Producte: 1^{17} und $10^{15}1$ den Primzahlen: 131071 und 65537 entsprechen.

zahlen, deren charakteristische Exponenten zugleich als Exponenten stabiler Knotengruppen in secundären transformirten Knotenverschlingungen auftreten und erscheint somit für 217 Primzahlen von der Gestalt $6l-1$ und für 215 Primzahlen von der Form: $6l+1$ durch directe Rechnung erwiesen.

Natürlich liesse sich durch eine weitere Ausdehnung der zweiten Tabelle auch feststellen, ob die übrigen 271 Primzahlen der ersten Tafel das ihnen hier zugeschriebene gemeinsame Merkmal besitzen. Man würde jedoch zu diesem Zwecke angesichts der Thatsache, dass die grösste, den untersuchten Umlaufszahlen topologisch coordinirte Primzahl gleich 52127 ist, den Umfang der zweiten Tabelle ungefähr verdreifachen müssen, ohne gleichzeitig die mathematische Wahrscheinlichkeit einer allgemeinen Giltigkeit des achten Gesetzes entsprechend zu erhöhen, welche Überlegung die von mir getroffene Wahl von 2^{14} als oberen Grenze für meine Primzahlenrechnungen sachlich motivirt. [1]

Ausserdem sei noch hervorgehoben, dass aus (VIII) auch ein lediglich der Zahlentheorie angehöriges Problem in ganz bestimmter Fassung abstrahirt werden kann, sobald wir die hier erfolgte topologisch-arithmetische Bestimmungsweise von Primzahlen — allerdings vorläufig nur auf Grundlage einer rein formalen Analogie — mit der ersten Lösung der elementaren Aufgabe vergleichen, den grössten gemeinschaftlichen Divisor: $\mathfrak{M}$ zweier Zahlen: $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ aufzufinden.

Werden $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ hiebei vorerst als Producte bestimmter Potenzen ihrer Primfactoren definirt, so lässt sich $\mathfrak{M}$ unmittelbar als ein Product von derselben Beschaffenheit darstellen; im zweiten Falle, wo die Zusammensetzung beider Zahlen aus ihren Primfactoren nicht gegeben ist, tritt an die Stelle eines mit $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ durch eine Formel verknüpften Ausdruckes für $\mathfrak{M}$ ein allgemeiner Algorithmus, vermöge dessen $\mathfrak{M}$ von Fall zu Fall nach derselben Regel zu ermitteln ist.

---

1 Hiezu trat, da ich einstweilen mathematischer Hilfsarbeiter entbehre, noch die subjective Erwägung, dass ich meine topologischen Experimente nur so wenig als möglich zu Gunsten einfacher numerischer Rechnungen unterbrechen wollte, welche keine specifische Anpassung an die Natur der hier zu lösenden Probleme erfordern.

Gleichwie nun die erste Lösung dieser arithmetischen Aufgabe formal bestimmte Gleichungen voraussetzt, beruht die erste Erledigung der Frage nach den, einer gegebenen ungeraden Zahl: N zugeordneten kleinsten Primzahlen: Z, Z' auf gewissen expliciten Relationen, welche für N und $N+1$ als Umlaufszahlen: u die Typen secundärer transformirter Knotenverschlingungen für $\rho=1$ und $\rho=u-1$ durch symbolische Producte mit alternirenden Factoren präcisiren, deren gemeinsame Factorengruppen nach dem sechsten topologischen Gesetze dann unmittelbar die charakteristischen Exponenten für die dyadischen Darstellungen der fraglichen zwei Primzahlen liefern. Nachdem nun alle topologischen Relationen entfallen, sobald die Bestimmung der beiden Primzahlen als rein arithmetische Frage aufgefasst wird, ergibt sich für die letztere in Analogie mit der zweiten Bestimmungsweise von $\mathfrak{M}$ die nachstehende Fassung:

Durch welchen Algorithmus lassen sich unter allen Primzahlen der zweiten und dritten Gruppe, welche nebst verschiedenen zusammengesetzten Zahlen von der Gestalt: $6l\pm1$ einer und derselben ungeraden Zahl: N durch das Verfahren (A) arithmethisch zugeordnet werden können, die beiden kleinsten Primzahlen von den Formen $6l-1$ und $6l+1$ von Fall zu Fall ermitteln?

In diesem Sinne entspringen der Einsicht in den Zusammenhang zwischen topologischen und arithmetischen Thatsachen nicht nur neue topologische und arithmetische Sätze, sondern in letzter Linie auch neue zahlentheoretische Probleme, deren Formulirung dieselben direct mit dem dyadischen Zahlensysteme in Verbindung bringt und insoferne schon jetzt die Wahrheit jener Worte von Leibniz erkennen lässt, kraft welcher das dyadische Zahlensystem zwar der Praxis des Alltagslebens keine wesentliche Förderung gewährt, wohl aber geeignet erscheint, die Geheimnisse der Zahlen zu ergründen.

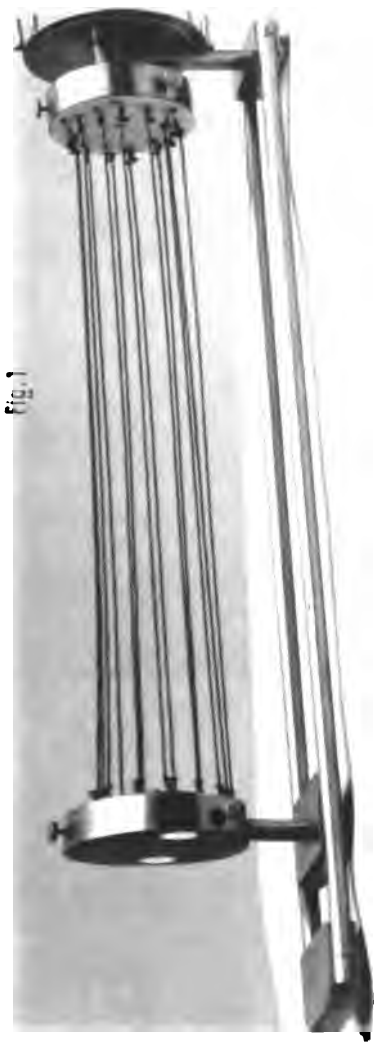


Fig. 1.

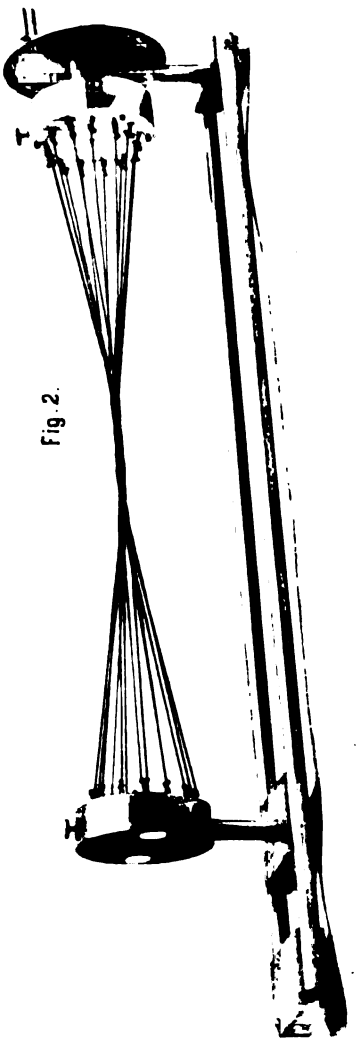


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

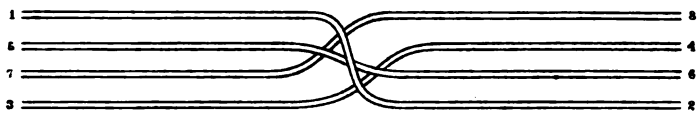


Fig. 5.

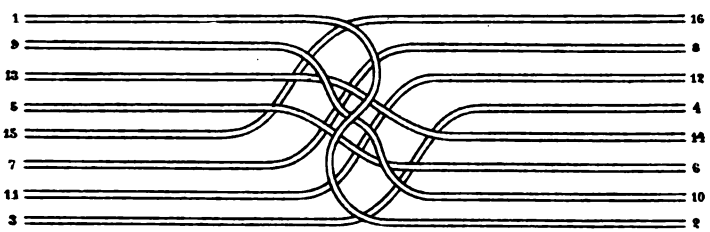
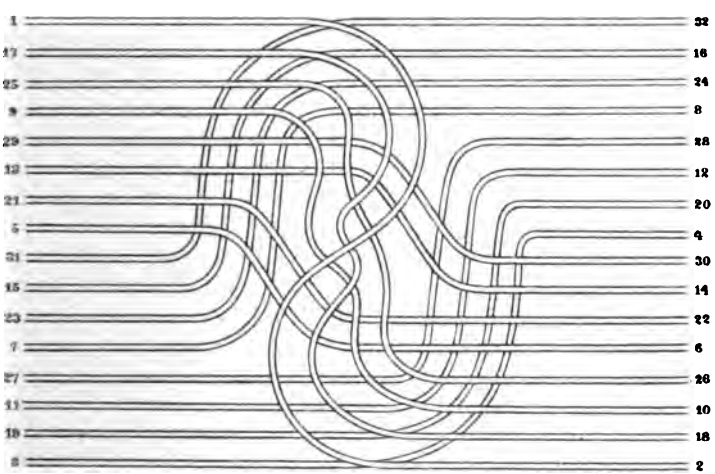


Fig. 6.



Autor del. Ph. Lith v. J. Barth Wien
Druck v. J. Barth Wien

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

AUG 1 1888
LIBRARY.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. BAND. II. HEFT.

Jahrgang 1887. — Juli.

(Mit 6 Tafeln und 32 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1887.

INHALT

des 2. Heftes Juli 1887 des XCVI. Bandes II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XVII. Sitzung vom 7. Juli 1887: Übersicht 289

Holetschek, Über die Frage nach der Existenz von Kometensystemen. [Preis: 22 kr. = 44 Pfg.] 291

Puschl, Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze 313

Jäger, Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze. (Mit 1 Holzschnitt.) 317

Schwarz, Bahnbestimmung des Planeten (254) Augusta. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 321

Láska, Studien zur Störungstheorie. (I. Abtheilung.) [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 337

XVIII. Sitzung vom 14. Juli 1887: Übersicht 353

Bobek, Zur Classification der Flächen dritter Ordnung. (Mit 13 Holzschnitten.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 355

Pelz, Zum Normalenproblem einer vollständig gezeichneten Ellipse. (Mit 1 Tafel.) 387

Smolka, Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate . 391

— Über einige Salze der Pikraminsäure 403

Morawski u. *Klaudy*, Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils 411

Exner, Über die Abhängigkeit der atmosphärischen Elektricität vom Wassergehalte der Luft. (Mit 5 Holzschnitten.) [Preis: 50 kr. = 1 RMk.] 419

Gegenbauer, Über die binären quadratischen Formen 476

— Über eine specielle Determinante 489

— Arithmetische Note 491

Andreasch, Zur Kenntnis der Thiohydantoïne (II. Abhandlung) 497

Ehrlich, Über Resazoïn und Resorufin 515

Bandrowski, Zur Kenntniss der Dinitrobenzidine 519

— Über das Diphenylparazophenylen 523

Meyer, Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure . 532

XIX. Sitzung vom 21. Juli 1887: Übersicht 542

Obermayer, Versuche über die Diffusion von Gasen IV. (Mit 3 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 546

Gröger, Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 578

Kobald, Über ein neues Ausflussproblem. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 592

Lippmann, Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther 604

Gegenbauer, Notiz über eine specielle zahlentheoretische Function. 607

Jäger, Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen . . . 614

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. Band. II. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY.

XVII. SITZUNG VOM 7. JULI 1887.

Der Secretär legt das erschienene V. Heft (Mai 1887) der akademischen Monatshefte für Chemie vor.

Der Secretär legt ferner einen aus Tokio, dd° 21. Mai 1887 eingelangten Brief des Herrn Dr. Harada Toyokitsi vor.

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Incrustation der Membran von Acetabularia."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über einige silurische Pelecypoden", von Herrn Paul Conrath, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag.

Ferner drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz:

2. „Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate", und
3. „Über einige Salze der Pikraminsäure", diese beiden Arbeiten von Herrn Alois Smolka.
4. „Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils", von den Herren Th. Morawski und J. Klaudy.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. v. Langer überreicht eine Abhandlung: „Über das Verhalten der Darmschleimhaut an der Iliocoecal-Klappe."

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung: „Bahnbestimmung des Planeten (254) Augusta", von Dr. Bernhard Schwarz, Assistent an der k. k. Sternwarte in Prag.

Herr Director E. Weiss überreicht ferner eine Abhandlung unter dem Titel: „Studien zur Störungstheorie“ I, von Herrn V. Láska aus Prag.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität von Herrn Gustav Jäger: „Uber die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Deutsche Polar-Commission. Die internationale Polarforschung 1882—1883. Die Ergebnisse der deutschen Stationen. Bd. I. Kingua-Fjord und die meteorologischen Stationen zweiter Ordnung in Labrador: Herron, Okak, Nain, Zoar, Hoffenthal, Rama, sowie die magnetischen Observatorien in Breslau und Göttingen. — Band II. Süd-Georgien und das magnetische Observatorium der kaiserlichen Marine in Wilhelmshaven. Berlin, 1886; 4°.

Simony, O., Dedicationsexemplar des ersten Cyclus seiner im Vereine zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien in den Jahren 1884 und 1885 gehaltenen Vorträge. Wien 1885 und 1886; 8°.

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY.

Über die Frage nach der Existenz von Kometensystemen.

Von Dr. **J. Holetschek,**
Adjunct der k. k. Sternwarte in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1887.)

In einer Reihe von Abhandlungen[1] hat der Astronom Hoek an mehreren Beispielen den Satz zu erweisen gesucht, dass es im Raume Kometensysteme gibt, welche durch die Anziehung unserer Sonne aufgelöst werden, und deren Glieder als isolirte Körper im Verlauf einiger Jahre in die Nähe der Erde gelangen. Hoek hat zu diesem Zweck die Aphelprojectionen der Kometen bis Ende 1867 berechnet und jene Gruppen näher untersucht, in denen die Winkeldistanz der Aphele kleiner als 10 Grade und das Intervall zwischen den Periheldurchgängen der betreffenden Kometen kleiner als 10 Jahre ist. Da nun einige Fälle vorkommen, in denen sich die Projectionen von zwei oder mehreren Bahnen an der Himmelssphäre in einer den Aphelpunkten benachbarten Gegend schneiden und ausserdem durch die Rechnung erwiesen scheint, dass die Glieder einer solchen Gruppe nahe gleichzeitig in jener Gegend gewesen sind und daselbst nahezu gleiche Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit gehabt haben, kann der Behauptung, dass solche Kometen einst zusammengehört haben, im ersten Augenblick ein gewisser Grad von Glaubwürdigkeit nicht abgesprochen werden.

In der That sind diese Ideen inzwischen von einigen Seiten beifällig aufgenommen worden und in mehrere Bücher übergegangen, nicht so sehr darum, als wenn die vorgeführten Beispiele besonders überzeugend wären, sondern weil sie zu einem erst in der Neuzeit Eigenthum der Wissenschaft gewordenen Gegenstand, nämlich zu der Radiation der Sternschnuppen und

[1] Monthly Notices. Vol. 25, 26 und 28.

der Auflösung der Kometen in Meteorströme ein erwünschtes Analogon bilden.

Nur von einer einzigen Seite ist meines Wissens gegen diese Ideen ein Einwand, und zwar ein sehr gewichtiger, erhoben worden, nämlich von J. Glauser, der darauf aufmerksam macht,[1] dass, wenn die Kometen (wie ja Hoek voraussetzt) dem Sonnensystem von aussen her zulaufen, alle nach dem Perihel liegenden Schnittpunkte auszuschliessen sind, da wirkliche Radiationspunkte nur auf jener Strecke liegen können, die der Komet während seines Laufes vom Aphel zum Perihel durchmisst; ferner verdienen auch solche Schnittpunkte keine Beachtung, die vom Aphel sehr weit entfernt sind. Durch diese Einschränkung werden alle von Hoek gefundenen Kometensysteme hinfällig, denn selbst bei der einzigen, noch einigen Erfolg verheissenden Gruppe, welche durch die Kometen 1860 III (Juni 16), 1863 I (Februar 3) und 1863 VI (December 29) repräsentirt ist, schneiden sich die Bahnen so ungenau in einem Punkt, dass diese Gruppe nicht als physisch zusammengehörend gelten kann.

Überhaupt kann von einer Bestimmung von Schnittpunkten für so grosse Distanzen, welche den Radius der Neptunbahn um das 20fache übertreffen, und von einer Berechnung von Annäherungen in so entlegenen Zeitpunkten, welche um mehr als tausend Jahre vom Periheldurchgang entfernt sind, im Ernst gar nicht die Rede sein. Stehen drei Schnittpunkte von Projectionen an der Himmelssphäre auch nur um einen halben Grad von einander ab, so entspricht dieser Winkeldifferenz vermuthlich ein Zwischenraum von solcher Grösse, dass durch ihn Hunderte von Kometen nahe gleichzeitig laufen können, ohne dass eine Collision eintritt. Einen ähnlichen Fall haben wir an den kleinen Planeten. Freilich sind diese bedeutend kleiner, dafür steht aber den Kometen ein weitaus grösserer Tummelplatz zur Verfügung. Auch kommt zu beachten, dass gerade in grossen Distanzen jede geringe Abweichung von der Parabel, sowohl gegen die Ellipse, als gegen die Hyperbel hin, sehr gewichtig in die Wagschale fällt. Selbst wenn man in einem bestimmten Fall über den Charakter der betreffenden Kegelschnitte völlig im Klaren wäre und wenn drei

[1] Über Kometenradianten. Astr. Nachr., Bd. 99.

Schnittpunkte anscheinend ganz in einen einzigen zusammenfielen, hätte man noch immer kein Recht zu der Behauptung, dass diese Kometen ein System bilden, weil das kurze Bahnstück, in dem wir die Kometen beobachten können, zu einem Nachweis der Realität dieses Schnittpunktes unzureichend ist.

Nur bei Kometen mit elliptischer Bewegung, deren Wiederkehr schon einmal wenigstens beobachtet worden ist, können wir über die linearen Dimensionen ihrer Bahnen in der Aphelgegend sichere Angaben machen; doch müssen diese Kometen von einer solchen Untersuchung selbstverständlich ausgeschlossen bleiben.

Die zahlreichen Bahnnähen und Zusammenkünfte, die wir in unserem eigenen Haushalt haben, nämlich die der kleinen Planeten, können nicht als Analoga der Bestimmbarkeit solcher Annäherungen bezeichnet werden; denn bei den Planeten vollziehen sie sich gewissermassen vor unseren Augen, wir können sie controliren und Jahr für Jahr verfolgen. Distanzen dagegen, die nicht mehr in den Rahmen unseres Planetensystems fallen, entziehen sich sowohl der Beobachtung, als der Rechnung.

Auch die wenigen thatsächlich beobachteten Fälle von Duplicitäten, respective Theilungen von Kometen sprechen eher dafür, dass sich solche Erscheinungen in der Nachbarschaft der Sonne, oder bestimmter gesagt, innerhalb der Grenzen unseres Planetensystems abspielen, als dass sie im interstellaren Raum vor sich gehen. Nur in der Nähe der Sonne scheinen sich die Kometen in einem Ausnahmszustand zu befinden, der sogar zu Katastrophen Veranlassung geben kann, während grosse Distanzen ihrer Consistenz vermuthlich förderlicher sind.

Übrigens lässt sich selbst bei Ausserachtlassung all dieser bedenklichen Punkte nachweisen, dass die für den physischen Zusammenhang gewisser Kometen vorgebrachten Argumente zum Theil sehr schwach, weil zufälliger Natur, zum Theil sogar nichtssagend sind.

Zu diesem Zweck muss vor Allem hervorgehoben werden, dass sämmtliche Beweise für die Zusammengehörigkeit der Hoek'schen Gruppen streng genommen einzig und allein aus dem Umstande entspringen, dass die Aphelprojectionen der betreffenden Kometen an der Sphäre mehr oder minder nahe beisammen liegen. Die weiteren Argumente, nämlich, dass die

Kometen einer derartigen Gruppe in einem gegebenen Moment nicht nur in derselben heliocentrischen Richtung, sondern auch in fast gleichen Entfernungen von der Sonne gewesen sind und daselbst gleiche Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit gehabt haben, sind darin schon enthalten, denn diese Eigenschaften stellen sich innerhalb der von der Natur des Problems gesteckten Unsicherheitsgrenzen von selbst ein.

Beschäftigen wir uns zunächst mit den heliocentrischen Richtungen, also mit den Positionen der Durchschnittspunkte, beziehungsweise Aphelpunkte an der Himmelssphäre.

Vergleicht man die Orte der sieben Gruppen von Hoek, so bemerkt man bald, dass sie sich fast ausschliesslich nur in gewissen Gegenden der Sphäre vorfinden, während andere, und zwar ausgedehnte Gebiete spärlich oder gar nicht mit solchen Gruppen besetzt sind. Gerade dieser Umstand, der im ersten Augenblick die Realität dieser Systeme zu bestätigen scheint, hat mich zu der entgegengesetzten Ansicht geführt, nämlich zu der Überzeugung, dass diese Annäherungen keinen kosmischen Grund haben, und dass alle Bestimmungen von Durchschnitten nur Rechnungsresultate sind, deren Wirklichkeit nicht zu beweisen, ja nicht einmal wahrscheinlich ist.

Vor Allem wird man wohl zugeben, dass dort, wo sich viele unter den verschiedensten Winkeln gegen einander geneigte Curven häufen, nothwendig auch viele Durchschnitte entstehen und bei besonders starker Häufung die Durchschnittspunkte an manchen Stellen sich so eng zusammendrängen werden, dass einige Punkte in roher Annäherung als zusammenfallend betrachtet werden können, ohne dass man desshalb annehmen müsste, dass die Curven, deren Durchschnitte näher an einander liegen, physisch zusammengehören.

Finden sich auf einem relativ kleinen Gebiet der Sphäre beispielsweise 50 Aphelpunkte vor, so wird man nicht erwarten dürfen, dass jeder von seinen Nachbarn gleichweit absteht. Viel wahrscheinlicher ist es, dass sie an einigen Stellen etwas mehr, an anderen etwas weniger dicht beisammen stehen, und gerade eine streng gleichmässige Vertheilung liesse noch eher, als eine etwas ungleichförmige Anordnung, auf eine Gesetzmässigkeit schliessen.

Betrachtet man nun die Hoek'schen Gruppen,[1] so zeigt sich sofort, dass sie der überwiegenden Mehrzahl nach in jene Stellen der Sphäre fallen, die erfahrungsgemäss am dichtesten mit Aphelien besetzt sind, nämlich in die heliocentrischen Längen 90° und 270° und deren Nachbargegenden. Die allgemeine Anhäufung der Aphele, oder was auf dasselbe hinauskommt, der Perihele, längs dieses heliocentrischen Doppelmeridians ist eine erwiesene Thatsache, kann jedoch, wie ich gezeigt habe,[2] vollständig durch rein terrestrische Verhältnisse erklärt werden und daher brauchen auch die Aphelnähen, da sie gerade in diese Anhäufungen hineinfallen, keine kosmische Ursache zu haben.

Es soll nun dargethan werden, dass die fraglichen Gruppen thatsächlich specielle Fälle dieser bekannten Aphelanhäufungen sind. Die Gruppen, nach der heliocentrischen Länge der „Schnittpunkte" geordnet, finden sich in der folgenden Übersicht, worin jedem Kometen nebst der Perihelzeit und Periheldistanz auch die aus meinem Perihelverzeichniss genommene Aphelposition beigesetzt ist, um zu zeigen, dass diese Aphelpunkte von der Schnittgegend oft um viele Grade entfernt sind.

Diese Schnittgegenden sind nicht etwa, wie es beim ersten Blick auf das Schema vielleicht den Anschein hat, die Mittel aus den Aphelpositionen, unter welchen sie stehen, kommen aber dem Mittel um so näher, je weniger die zugehörigen Aphelpunkte unter einander abweichen.

Da mein erwähntes Verzeichniss die Positionen der Perihele, nicht der Aphele gibt, mussten natürlich die Längen um 180° geändert und die Vorzeichen der Breiten in die entgegengesetzten verwandelt werden. Zu bemerken wäre noch, dass die Schnittpunkte auf das mittlere Äquinoctium 1864·0, die Perihel-, beziehungsweise Aphelpunkte meines Verzeichnisses aber auf 1850·0 bezogen sind, wesshalb die einen Längen, um mit den anderen streng vergleichbar zu werden, um den Betrag der Präcession (0°2) zu ändern wären; derselbe ist aber für die Zwecke dieser Vergleichung zu geringfügig, um berücksichtigt zu werden.

---

[1] Monthly Notices. Vol. 26, pag. 204 und alz Ergänzung dazu Vol. 28, pag. 129.

[2] Über die Richtungen der grossen Axen der Kometenbahnen. Diese Sitzungsber., 94. Bd., II. Abth., S. 874 und ff.

	Komet	Perihelzeit	Perihel-distanz	Aphel- Länge	Aphel- Breite
IV. System	1596	Juli 25.	0·57	107°7	−42°7
	1781 I	Juli 7.	0·78	80·3	−23·7
	1785 II	April 8.	0·43	68·7	−52·9
	1790 III	Mai 21.	0·80	73·4	−50·7
	1818 II	Febr. 25.	1·20	70·2	−67·7
	1825 I	Mai 30.	0·89	81·2	−53·4
	1843 II	Mai 6.	1·61	115·7	−41·2
	1845 III	Juni 5.	0·40	88·9	−46·7
	1857 III	Juli 18.	0·37	51·6	−38·1
	1857 V	Sept. 30.	0·56	53·7	−43·2
	1863 III	April 20.	0·63	76·5	−55·3
	1867 III	Nov. 6.	0·33	68·7	−31·1
		Schnittgegend..		75·5	−51·7
VI. System	1689	Nov. 29.	0·02	92·3	+ 0·6
	1698	Oct. 17.	0·73	92·9	+ 0·6
	1822 IV	Oct. 23.	1·15	92·4	+ 0·8
	1850 I	Juli 23.	1·08	93·1	+ 0·5
		Schnittgegend..		92·9	+ 0·6
III. System	1764	Febr. 12.	0·56	187·6	−50·4
	1774	Aug. 14.	1·43	175·6	−42·9
	1787	Mai 10.	0·35	184·2	−47·5
	1840 III	April 2.	0·75	177·3	−40·9
		Schnittgegend..		175·5	−46·5
VII. System	1618 II	Nov. 8.	0·39	190·4	+35·2
	1723	Sept. 27.	1·00	215·3	+21·5
	1798 II	Dec. 31.	0·78	222·9	+22·8
	1811 II	Nov. 12.	1·58	232·4	+21·6
	1849 I	Jan. 19.	0·96	217·9	+27·9
		Schnittgegend..		217·8	+26·6
II. System	1739	Juni 17.	0·67	273·9	−53·0
	1793 II	Nov. 20.	1·50	242·1	−47·2
	1810	Oct. 6.	0·97	264·0	−54·1
	1863 V	Dec. 27.	0·77	262·7	−54·4
		Schnittgegend..		267·0	−51·6

	Komet	Perihelzeit	Perihel-distanz	Aphel- Länge	Aphel- Breite
V. System	1773	Sept. 5.	1·18	275°7	+39°0
	1808 I	Mai 12.	0·39	256·2	+43·4
	1826 II	April 21.	2·01	301·4	+39·2
	1850 II	Oct. 19.	0·57	261·6	+35·1
		Schnittgegend..		274·6	+38·7
I. System	1677	Mai 6.	0·28	288·8	—75·7
	1683	Juli 13.	0·56	284·6	—82·9
	1860 III	Juni 16.	0·29	303·0	—73·1
	1863 I	Febr. 3.	0·79	312·9	—73·8
	1863 VI	Dec. 29.	1·31	313·8	—76·4
		Schnittgegend..		319	—78·5

Fasst man vorerst die Längen der sieben Schnittgegenden ins Auge, so zerfallen sie unverkennbar in zwei Gruppen. Die eine liegt in der Nähe von 90° und enthält die zwei Systeme IV und VI mit zusammen 16 Kometen; die andere befindet sich etwa zwischen 220° und 320°, liegt also ziemlich gleichmässig zu beiden Seiten von 270° und umfasst die vier Systeme VII, II, V und I mit 18 Kometen. Nur das System III mit 4 Kometen liegt sporadisch an einer Stelle, die keine starke Anhäufung von Aphelien, beziehungsweise Perihelien aufweist.

Untersuchen wir jetzt die Breiten. Ich habe a. a. O. gezeigt, wie sich die 300 von mir untersuchten Kometenperihele in Bezug auf ihre heliocentrische Breite vertheilen und führe die betreffenden Zahlen hier nochmals vor, wende sie aber auf die Aphele an, zu welchem Zweck nur die Vorzeichen der Breiten zu ändern sind.

Zwischen	+ 60°	und	+ 90°	Breite:	11	Aphele
„	+ 30	„	+ 60	„	26	„
„	0	„	+ 30	„	85	„
„	0	„	— 30	„	88	„
„	— 30	„	— 60	„	65	„
„	— 60	„	— 90	„	25	„

Die meisten Aphele der bekannten Kometen überhaupt liegen demnach zwischen + 30° und — 60° Breite, erstrecken sich also auf 90° Breitendifferenz; wenige liegen zwischen den Breiten + 30° und + 60° und zwischen — 60° und — 90°, während sie zwischen + 60° und + 90° Breite am allerspärlichsten sind. Die Ursache dieser Vertheilung liegt, wie schon auseinandergesetzt worden ist, darin, dass von den zu unserer Wahrnehmung gelangenden Kometen jene überwiegen, deren Perihel-, beziehungsweise Aphelpunkte mässige Breiten ($< \pm 30°$) haben; dass die negativen Breiten der Aphelpunkte häufiger als die positiven auftreten, hat seinen Grund in der (wenigstens bis jetzt) überwiegenden Zahl der nördlichen Beobachter. Eine kosmische Ursache dieser Vertheilung braucht also nicht vorhanden zu sein.

Betrachtet man nun die Breiten der Hoek'schen Systeme, so sieht man sofort, dass die allermeisten, nämlich die fünf Systeme II, III, IV, VI und VII, zwischen + 30° und — 60° Breite liegen; ein System, nämlich V, liegt mit seiner Breite zwischen + 30° und + 60°, das System I zwischen — 60° und — 90°. In die am spärlichsten vertretenen Breiten zwischen + 60° und + 90° reicht kein einziges System. Es finden sich also wirklich die verschiedenen Breiten der Schnittgegenden in derselben relativen Menge vor, wie die Aphelbreiten der Kometen überhaupt.

Die Schnittgegenden sind also, sowohl der Länge, als der Breite nach am zahlreichsten dort anzutreffen, wo sich die meisten, und am spärlichsten, wo sich die wenigsten Aphele vorfinden. Die Häufigkeit dieser Schnittgegenden hält somit vollkommen gleichen Schritt mit der von terrestrischen Verhältnissen herrührenden Häufigkeit der Aphele überhaupt, und ich stehe nicht an zu behaupten, dass mit der wachsenden Zahl der Kometen gerade diese Stellen immer dichter mit Aphelien, also auch mit Schnittpunkten und infolge dessen auch mit sogenannten Radiationspunkten besetzt werden, die jedoch nach dem Gesagten keine reelle Grundlage haben.

Nachdem nun die Schnittgegenden behandelt sind, sollen jetzt die Kometen selbst in Bezug auf etwaige Bahneigenthümlichkeiten untersucht werden. A. a. O. habe ich dargethan, dass unter den Kometen, die in derselben Jahreszeit, oder

specieller in demselben Monat durch das Perihel gegangen sind, diejenigen überwiegen, deren Perihele, beziehungsweise Aphele eine bestimmte heliocentrische Länge haben, und dass sich die Periheldistanzen der betreffenden Kometen der Mehrzahl nach um bestimmte Mittelwerthe gruppiren.

Wenden wir diese Folgerungen auf die obigen Kometengruppen an, so liegt es nahe, hauptsächlich die IV. Gruppe zu behandeln, welche die stattliche Zahl von 12 Kometen enthält (die natürlich durch die seit 1868 aufgefundenen Kometen noch bedeutend vermehrt werden könnten) und welche sich in der obigen Zusammenstellung an erster Stelle vorfindet.

Zu der heliocentrischen Länge dieses Aphelsystems, nämlich 75°, also zur Perihellänge 255° gehört als „Perihelmonat" der Juni und dessen Nachbarmonate, und ein Blick auf das Verzeichniss lehrt sofort, dass in demselben thatsächlich die Monate Mai, Juni und Juli in überwiegender Zahl vertreten sind. Auch die Periheldistanzen erfüllen die aufgestellte Bedingung, sie sind nämlich im Mittel $= 0{\cdot}7$, ganz übereinstimmend mit der für die Sommermonate aufgestellten Regel. Da nun die starke Anhäufung der Kometenperihele in der Nähe von $l = 270°$, also der Aphele bei 90° sich besonders schön auf terrestrische Verhältnisse zurückführen lässt, würde unter anderen Umständen jeder Grund an dieser Stelle ein reichhaltiges Kometensystem zu vermuthen, ganz entfallen.

Bei den übrigen Systemen tritt diese Gesetzmässigkeit zwar auch hervor, aber nicht bei allen, was übrigens durch die geringe Zahl der Kometen (4—5), aus denen jede Gruppe besteht, leicht zu erklären ist, denn unter so wenigen Kometen ist es natürlich nicht überall möglich, dass sich das Übergewicht von Kometenbahnen mit gewissen Eigenschaften in einem auffallenden Grade offenbart.

Einen ganz besonderen Umstand möchte ich aber noch anführen. In meiner citirten Abhandlung habe ich bemerkt, dass bei der Perihellänge 160°—190°, also bei den Aphellängen 340°—10°, für welche Längen theoretisch die in den März fallenden Perihelzeiten in der Überzahl vorhanden sein sollten, kein solches Übergewicht besteht, und habe auch die muthmasslichen Gründe dieser Nichtbestätigung der allgemeinen Regel angeführt; es

kann sich nämlich, wenn die Sonne in der Nähe des Äquators steht, nicht leicht ein Maximum der Perihellängen bilden.

Nun findet sich unter den von Hoek in seine Systeme aufgenommenen Kometen, abgesehen davon, dass das Längenintervall 340°—10° von Kometengruppen ganz frei ist, kein einziger Komet, dessen Periheldurchgang in den März fiele, während sonst alle Monate des Jahres vertreten sind. Es vertheilen sich nämlich die Periheldurchgänge der 38 in den sieben Systemen enthaltenen Kometen auf die einzelnen Monate in folgender Weise: Jänner 1, Februar 3, März 0, April 4, Mai 6, Juni 3, Juli 5, August 1, September 3, October 4, November 5, December 3. Dieser Ausfall des März kann allerdings blosser Zufall sein, namentlich wenn man beachtet, dass von den beiden Nachbarmonaten jeder die auf einen Monat durchschnittlich entfallende Zahl von Periheldurchgängen (3 bis 4) wirklich aufweist; immerhin ist es aber interessant, dass gerade jener Monat, dem überhaupt weniger Periheldurchgänge von Kometen entstammen, auch am wenigsten solche Kometen zu liefern vermag, die ihrer Bahnverhältnisse wegen als physisch zusammengehörend angesehen werden könnten.

Die Untersuchung über die Lage der Hoek'schen Kometen gruppen an der Himmelssphäre hat also das Resultat geliefert, dass die in den Gruppen enthaltenen Kometen aus den Gegenden der dichtesten Aphelanhäufungen stammen, während die Gegenden der spärlichsten Aphelanhäufungen in den Kometengruppen ebenfalls spärlich oder gar nicht vertreten sind. Die Häufigkeit der Gruppenkometen hält also gleichen Schritt mit der Häufigkeit der Kometen überhaupt. Hier noch an eine physische Zusammengehörigkeit denken wollen, hiesse zugeben, dass dieselbe an terrestrische Verhältnisse gebunden ist.

Gehen wir jetzt zur Behandlung der Distanzen von der Sonne. In der Untersuchung über die Kometen der Doppelgruppe 1677 und 1683; 1860 III, 1863 I und 1863 VI wird als Merkmal hervorgehoben, dass sich dieselben, je weiter wir in der Zeit zurückgehen, um so mehr in beiden Gruppen nähern. Die Entfernungen von der Sonne waren z. B. im Jahre 1286 für die zwei ersten Kometen der Reihe nach 300 und 302·9, im Jahre 573 aber 600 und 602·0; für die drei letzten Kometen im Jahre 1470

der Reihe nach 300, 300·9 und 300·8, im Jahre 756 aber 600, 600·4 und 600·2.

Diese im ersten Augenblick sehr bestechende Übereinstimmung beweist jedoch nichts, denn eine solche Eigenthümlichkeit besitzen nicht nur gewisse, sondern überhaupt alle bekannten Kometen, was sich durch die folgende Betrachtung leicht darthun lässt.

Kometen mit verschieden grossen Periheldistanzen laufen nur während der Sonnennähe mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten, denn dieser Unterschied vermindert sich um so mehr, je weiter sich die Kometen von der Sonne entfernen, weil in grossen Distanzen der weitaus überwiegende Theil der Bewegung auf die Richtung des Leitstrahls entfällt; da die Geschwindigkeit von der Grösse des Leitstrahls abhängt, so kann in grossen Distanzen der Werth der Periheldistanz, also der Grad der Annäherung an die Sonne, keinen erheblichen Einfluss mehr üben.

Ich habe, um die Geringfügigkeit des Einflusses verschieden grosser Periheldistanzen auf die hier massgebenden Zahlen ersehen zu lassen, für mehrere Werthe der Periheldistanz q die Zeitpunkte t (vom Perihel ab gezählt) berechnet, in denen die betreffenden Kometen den Radius vector $r = 600$ haben, und gefunden:

Periheldistanz	Wahre Anomalie			t in julianischen Jahren
0·0	180°	0′	0″	1102·7
1·0	175	19	14	1105·4
2·0	173	22	49	1108·2
3·0	171	53	25	1110·9
4·0	170	38	0	1113·7
5·0	169	31	29	1116·4
6·0	168	31	18	1119·1

Es gelangen also infolge der durch grosse Periheldistanzen verursachten langsamen Bewegung während der Sonnennähe solche Kometen allerdings später als Kometen mit kleinen Periheldistanzen zu der grossen Distanz $r = 600$, aber bloss um wenige Jahre später. Da die grösste unter den bekannten Periheldistanzen etwas über 4 ist, so beträgt die fragliche Zeitdifferenz für die beiden Extreme ($q = 0·0$ und $q = 4·05$) nur 11 Jahre,

also bloss den hundertsten Theil des ganzen Zeitraumes. Wächst q um eine Einheit (die grosse Erdbahnhalbaxe), so nimmt t kaum um drei Jahre zu; es ist also der durch Periheldistanzen verschiedener Grösse hervorgerufene Unterschied in der That sehr geringfügig.

Unter solchen Umständen ist es gewiss nicht zu verwundern, dass drei Kometen, die im Verlauf weniger Jahre durch das Perihel gegangen sind, nämlich 1860 III, 1863 I und 1863 VI in demselben Zeitpunkt fast gleich grosse Distanzen von der Sonne gehabt haben, obwohl sie sehr verschiedene Periheldistanzen besitzen, nämlich der Reihe nach: 0·29, 0·79 und 1·31.

Daraus folgt nun auch, dass Kometen, deren Periheldurchgänge um mehrere Jahrhunderte auseinander liegen, einen bestimmten grossen Radius vector in Zeitpunkten erreichen, die um nahezu dasselbe Intervall von einander abstehen, wie die Periheldurchgänge. (Selbstverständlich ist für die betreffenden Kometen entweder nur die Partie vor oder nur die Partie nach dem Perihel gemeint). Betrachten wir aus der obigen Gruppe die Kometen 1677 und 1860 III, so ist das Intervall zwischen ihren Periheldurchgängen 183·1 Jahre; die Epochen, in denen diese Kometen nach Hoek's Rechnung die Distanzen $r = 400, 500, 600$ passirt haben, sind für den ersten Kometen nach der Reihe die Jahre 1076·5, 837·8, 573·9, für den zweiten die Jahre 1259·6, 1020·9, 757·0, liegen also alle für beide Kometen immer um 183·1 Jahre auseinander. Dass die Übereinstimmung in diesem Beispiel eine vollständige ist, rührt allerdings hauptsächlich von der fast völligen Gleichheit der beiden Periheldistanzen (0·28 und 0·29) her, doch würde, wie die obigen für extreme Werthe von q gerechneten Zahlen lehren, auch bei grösserer Differenz in den Periheldistanzen der Unterschied der Zeiten nicht gross sein.

Handelt es sich allgemein um zwei Kometen, deren Periheldurchgänge T_1 und T_2 durch einen beliebig grossen Zeitraum $T_2 - T_1$ geschieden sind, so wird zwischen den Epochen, in denen die Kometen dieselbe grosse Distanz von der Sonne haben, immer der Unterschied von nahe $T_2 - T_1$ bleiben, ganz so, wie in dem vorigen Beispiel die Kometen 1677 und 1860 III dieselben Distanzen stets in zwei um 183·1 Jahre von einander abstehenden Zeitpunkten passirt haben. Man wird also, wie weit man auch

zurückgehen mag, niemals einen Radius vector finden, den beide Kometen gleichzeitig gehabt haben, denn immer bleibt diese grosse Zeitdifferenz.

Die Untersuchung der Distanzen lehrt also, dass alle Kometen, die in wenig verschiedenen Zeitpunkten durch ihre Sonnennähe gegangen sind, die Eigenschaft besitzen, jeden beliebigen, aber grossen Radius vector in nahezu derselben Epoche zu passiren, während solche Kometen, zwischen deren Perihel-durchgängen ein grosser Zeitraum $T_2 - T_1$ liegt, immer fast in dem Zeitintervall $T_2 - T_1$ hinter einander herlaufen. Dass Kometen der ersten Art in denselben Zeitpunkten nahezu denselben Radius vector haben, ist selbstverständlich, also nicht beweisend, während die Behauptung, dass auch Kometen der zweiten Art in einem schon lang verflossenen Zeitpunkt einander sehr nahe gewesen sind, geradezu widerlegt ist.

Vereinigen wir mit diesen Resultaten die aus den Richtungen abgeleiteten Folgerungen, so kommen wir zu der Überzeugung, dass alle Kometen, die mit ihren grossen Bahnaxen in dieselbe Himmelsgegend zielen, und die ihre Sonnennähe in nicht allzu weit von einander entfernten Zeitpunkten passirt haben, nothwendig durch gewisse Gegenden des Raumes in relativ nahe an einander liegenden Zeitpunkten gegangen sind und wieder gehen werden, ohne dass sie desshalb physisch zusammengehören müssten.

Unter diesen Umständen ist also der Nachweis, dass solche Kometen beim Eintritt in die Anziehungssphäre unserer Sonne Bewegungen von derselben Richtung und Geschwindigkeit gehabt haben, gar nicht mehr nöthig, denn diese Eigenschaft ist schon in der früheren enthalten. Denkt man sich um die Sonne als Mittelpunkt Kugeln von sehr grossen Radien geschlagen, so sind die Bewegungsumstände für alle uns zu Gesicht kommenden Kometen, sobald sie die Oberfläche derselben Kugel passiren, gleich.

Da also die untersuchten Eigenthümlichkeiten, nämlich, dass jene unter den bekannten Kometen, deren Aphelrichtung ziemlich dieselbe ist, in einem weit vor dem Perihel gelegenen Zeitpunkt nahe denselben Radius vector, ebenso nahezu gleiche Richtung und Geschwindigkeit gehabt haben, von vorneherein zu erwarten

sind, berechtigen sie nicht zu dem Schluss, dass die Glieder einer solchen Gruppe einst einander sehr nahe gestanden und ein System gebildet haben.

Hoek setzt bei seinen Untersuchungen mit Laplace und Anderen voraus, dass die Kometen von Stern zu Stern wandern, und zieht für sein I. System sogar die Möglichkeit in Betracht, dass uns dasselbe von dem Stern γ Hydri oder einem in dessen Nähe liegenden Stern zugeschickt worden sein kann. Was zunächst diese specielle Annahme betrifft, so bleibt zu bedenken, dass die Zeiträume, die ein Komet unter normalen Verhältnissen zur Wanderung von einem Fixstern zum andern benöthigt, im Allgemeinen so riesig lang sind, dass inzwischen sicherlich eine bedeutende Umgestaltung des Fixsternhimmels infolge von Eigenbewegungen und vielleicht anderen uns noch unbekannten Vorgängen eintreten muss. Es lässt sich z. B. leicht berechnen, dass ein Komet mit mässiger Periheldistanz von unserer Sonne bis zum Fixstern mit der jährlichen Parallaxe von 1 Secunde (rund 206000 Sonnenweiten), solange er nur der Massenwirkung der Sonne unterworfen ist, 7 Millionen Jahre brauchen würde. Dieser Zeitraum wird allerdings infolge der Mitwirkung des Sternes, auf welchen der Komet zugeht, je nach der grösseren oder kleineren Masse desselben mehr oder weniger herabgedrückt, beispielsweise auf die Hälfte, bleibt aber noch immer so gross, dass er alle Zeiträume, auf die wir halbwegs sichere Rechnungen bauen können, weit hinter sich lässt. Es ist daher der Versuch, einen Fixstern als Absender eines Kometensystems hinzustellen, jedenfalls sehr verfrüht.

Überhaupt hat man in neuerer Zeit angefangen, die Idee, dass die Kometen im Weltenraum herumwandern und also von aussen in unser Sonnensystem eindringen, zu verlassen. Es war zuerst Hornstein, der auf die Wichtigkeit des Umstandes hinwies, dass die Bahnen der allermeisten Kometen fast genau parabolische Gestalt besitzen. Dieser Umstand hat die unmittelbare Folge, dass ein Komet, nachdem er das Perihel verlassen hat und allmälig an Geschwindigkeit verliert, schliesslich zu einer Stelle gelangen muss, an welcher er sich in Bezug auf die Sonne

in Ruhe befindet. Die Kometen müssen demnach an der Bewegung der Fixsterne theilnehmen, eine Folgerung, die später auch Schiaparelli gezogen hat, der jedoch die Kometen als eigenes System betrachtet, dessen Glieder speciell unsere Sonne bei ihrer Eigenbewegung durch die Himmelsräume begleiten.

Auch die Eigenbewegung der Sonne lässt die von Hoek vertretenen Hypothesen als unhaltbar erscheinen. Haben nämlich zwei Kometen, deren Perihelzeiten sehr weit auseinander liegen, vor ihrem Eintritt in die Attractionssphäre der Sonne zusammengehört, somit dieselbe Richtung und Geschwindigkeit gehabt (z. B. 1677 und 1860 III), so kann man sich der Überzeugung nicht verschliessen, dass der zweite Komet, da die Sonne während der Zeit vom ersten bis zum zweiten Periheldurchgang einen beträchtlichen Weg zurückgelegt hat, eine Periheldistanz von solcher Grösse erhalten hätte, dass er gewiss nicht mehr in unseren Gesichtskreis gekommen wäre. Da er aber die Sonne doch mit einer Periheldistanz von mässiger Grösse umlaufen hat, fällt dieser Widerspruch nur weg, wenn die Kometen schon vorher an der Eigenbewegung der Sonne Theil genommen haben, wodurch wir also wieder auf die Voraussetzung zurückkommen, dass sie keine Fremdlinge sind.

Da nun nach der gegenwärtig vorherrschenden Ansicht die Kometen nicht von aussen in die Anziehungssphäre unserer Sonne eintreten, sondern die Sonne auf ihrer Wanderung begleiten und mit ihr ziemlich gleichen Schritt halten, nimmt die Frage der Kometensysteme eine ganz andere Gestalt an und vor Allem verliert die Betrachtung der Schnittpunkte zwischen Kometenbahnen ihre entscheidende Wichtigkeit. Dafür tritt aber für jeden Kometen jene Stelle, die gewissermassen seinen Ruheort während seines relativen Stillstandes bezeichnet und die ihm daher einen Aufenthalt von längerer Dauer gönnt, um so mehr in ihr Recht. Dieser Stelle nähert sich der Komet, wenn seine wahre Anomalie gegen 180° rückt; ihre Projection an der Sphäre kann also mit der Projection des Aphels identificirt werden, während ihre Distanz von der Sonne im Allgemeinen unbestimmt bleibt.

Es ist daher jenen Kometen, deren Aphelrichtungen nahe zusammenfallen, eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen, doch muss die Grenze für die Zulässigkeit einer Verbindung von

zwei Kometenbahnen viel enger als zu 10° gezogen werden. Eigentlich sollte, wenn die Bahnelemente sicher sind, eine Übereinstimmung innerhalb eines Grades verlangt werden. Da jedoch ein so nahes Zusammenfallen kaum mit Bestimmtheit vorkommt (ausgenommen die Kometen 1843 I, 1880 I und 1882 II, bei denen übrigens sämmtliche Bahnelemente mehr oder weniger übereinstimmen), muss man schon, wenn eine solche Zusammenstellung gemacht werden soll, zu einem Spielraum von 2 bis 3 Graden übergehen, damit die Ausbeute nicht völlig null wird. Man könnte wohl den Spielraum noch etwas grösser wählen und diese Wahl durch das Unsichere der Bahnelemente mancher Kometen rechtfertigen, da ja infolge dessen auch die Lage der Aphelpunkte mit einer entsprechenden Unsicherheit behaftet ist, die unter sonst gleichen Umständen mit der Grösse der Perihel-distanz ziemlich gleichen Schritt hält. Eine solche Erweiterung wäre aber nicht zu billigen; denn wenn es auch möglich ist, dass durch Anwendung von richtigen, aber unbekannten Elementen die Aphelpunkte convergiren, so könnten sie ja ebenso gut divergiren. Es ist daher angezeigt, die Grenzen enge zu ziehen, selbst auf die Gefahr hin, dass dadurch manche reelle Combination ausgeschlossen wird.

Ich führe nun die Combinationen an, die sich aus meinem Perihelverzeichniss ergeben, wobei ich aber die Perihel- in die Aphelpositionen verwandelt, also die Längen um 180° und das Zeichen der Breiten in das entgegengesetzte geändert habe. Die Columne $T_2 - T_1$ gibt das Intervall zwischen den Periheldurchgängen, ausgedrückt in Jahren.

I.

Komet	T	Perihel-distanz	Aphel-		$T_2 - T_1$	
			Länge	Breite		
1801	Aug. 8.	0·26	6°5	+13°7	20·7	
1822 I	Mai 5.	0·50	7·0	+12·2		
1796	April 2.	1·58	16·0	+ 3·9	80·8	
1877 I	Jan. 19	0·81	18·3	+ 5·8		
1822 III	Juli 15	0·85	46·6	+31·2	38·9	
1861 I	Juni 3	0·92	46·5	+32 8		

Komet	T	Perihel-distanz	Aphel- Länge	Aphel- Breite	$T_2 - T_1$	
1758	Juni 11.	0·22	67°5	−33°8	109·4	
1867 III	Nov. 6.	0·33	68·7	−31·1		
1822 IV	Oct. 23.	1·15	92·4	+ 0·8	27·7	auch bei Hoek.
1850 I	Juli 23.	1·08	93·1	+ 0·5		
1819 III	Juli 18.	0·77	95·4	− 3·4	ellipt.	
1834	April 2.	0·51	96·6	− 4·5		
1852 II	April 19.	0·91	110·7	−27·1	33·6	
1885 V	Nov. 25.	1·08	109·5	−23·1		
1873 II	Juni 25.	1·34	125·7	+ 1·1	ellipt.	
1884 II	Aug. 16.	1·28	125·8	+ 4·7		
1678	Aug. 18.	1·15	145·2	− 1·0	ellipt.	
1851 II	Juli 8.	1·17	143·1	− 1·3		
1774	Aug. 14.	1·43	175·6	−42·9	65·6	auch bei Hoek.
1840 III	April 2.	0·75	177·3	−40·9		
1799 I	Sept. 7.	0·84	181·0	−50·7	25·1	
1824 II	Sept. 29.	1·05	181·5	−54·3		
1783	Nov. 19.	1·46	232·8	+ 3·8	ellipt.	
1843 III	Oct. 17.	1·69	229·3	+ 3·9		
1707	Dec. 12.	0·86	235·5	−27·1	82·1	
1790 I	Jan. 16.	0·75	236·1	−26·8		
1810	Oct. 6.	0·97	264·0	−54·1	58·2	alle Elemente ähnlich; auch bei Hoek.
1863 V	Dec. 27.	0·77	262 7	−54·4		
1790 II	Jan. 30.	1·04	286·1	+21·6	ellipt.	
1806 II	Dec. 28.	1·08	283·4	+24·1	hyperb.	
1772	Febr. 16.	0·99	290·2	+ 9·2	ellipt.	
1798 I	April 4.	0·49	290·4	+11·7		
1863 I	Febr. 3.	0·79	312·9	−73·8	0·9	auch bei Hoek.
1863 VI	Dec. 29.	1·31	313·8	−76·4		
1702	März 13.	0·65	320·9	+ 3·4	57·7	
1759 III	Dec. 16.	0·97	320·2	+ 4·1		
1766 I	Febr. 17.	0·51	321·4	−40·0	unsich.	
1815	April 26.	1·21	321·5	−39·6	ellipt.	
1769	Oct. 7.	0·12	331·8	+19·6	83·4	
1853 I	Febr. 24.	1·09	333·3	+20·2		

Der Vollständigkeit halber führe ich als Nachtrag noch solche Combinationen an, wo die Unsicherheit der Bahnelemente für den einen oder für beide Kometen eine bedeutende ist und daher die nahe Übereinstimmung der Aphelpunkte nur eine zufällige genannt werden muss.

II.

Komet	T	Perihel-distanz	Aphel- Länge	Aphel- Breite	
1590	Febr. 8.	0·57	37°7	+23°0	
1813 II	Mai 19.	1·22	39·0	+24·7	
1362	März 2.	0·47	55·3	— 5·3	
1867 II	Mai 23.	1·56	56·1	— 4·5	elliptisch.
1506	Sept. 3.	0·39	84·3	+38·7	
1780 I	Sept. 30.	0·10	82·0	+43·1	
1689	Nov. 29.	0·02	92·3	+ 0·6	auch bei Hoek.
1698	Oct. 17.	0·73	92·9	+ 0·6	
240	Nov. 10.	0·37	110·3	—43·5	
1596	Juli 25.	0·57	107·7	—42·7	
1337	Juni 15.	0·83	189·3	—40·5	alle Elemente entfernt
1468	Oct. 7.	0·85	189·4	—39·4	ähnlich.
1818 I	Febr. 3.	0·70	256·7	+ 0·2	vielleicht ident. mit 1873 VII.
1867 I	Jan. 19.	1·57	255·8	+ 0·8	elliptisch.
1385	Oct. 16.	0·77	283·2	—10·4	
1771	April 19.	0·90	284·8	—10·9	
565	Juli	0·7	287	—57	alle Elemente entfernt
1811 I	Sept. 12.	1·0	288·5	—60	ähnlich.
1532	Oct. 18.	0·52	292·8	—12·9	alle Elemente ähnlich;
1661	Jan. 26.	0·44	293·4	—17·4	schon von Pingré bemerkt.
1231	Jan. 30.	0·95	323·6	— 5·2	
1746	Febr. 15.	0·95	321·5	— 1·0	

Würden die in diesen beiden Verzeichnissen vorgeführten Kometenpaare wirklich physische Systeme bilden und wäre der Satz richtig, dass die einzelnen Glieder derselben innerhalb weniger Jahre durch das Perihel gehen, so müssten unter den Jahreszahlen $T_2 - T_1$ die kleineren die Regel, die grösseren aber

die Ausnahme bilden. Das ist aber nicht der Fall. Ordnet man nämlich die Zeitintervalle des Verzeichnisses I nach ihrer Grösse, wobei jedoch die Kometen mit elliptischen Bahnen natürlich zu übergehen sind, so hat man folgende Reihe:

0·9, 20·7, 25·1, 27·7, 33·6, 38·9, 53·2, 57·7, 65·6, 80·8, 82·1, 83·4, 109·4.

Ganz kurze Zeiträume, beispielsweise unter 10 Jahren, sind also in dieser Reihe nur einmal vertreten; sonst sind aber die Zahlen alle ziemlich gross und liegen ebenso häufig unter wie über ihrem Mittel (56). Der Mangel an sehr grossen Zahlen (über 100) hat seinen Grund vermuthlich nur darin, dass vor unserem Jahrhundert das Aufsuchen von Kometen noch nicht so erfolgreich gewesen ist wie in unserer Zeit, doch wird eine Entscheidung darüber, ob dieser Ausfall grosser Zahlen wirklich reell ist, erst in der Zukunft gefällt werden können. Das Verzeichniss II ist natürlich nicht massgebend. Die Jahreszahlen der Reihe scheinen der Mehrzahl nach zwei Gruppen zu bilden, die eine um 30, die andere um 82 herum, doch liegt kein Grund vor, dieses doch nur äusserst rohe Zusammentreffen mit gewissen fixen Zeiträumen, etwa mit den Umlaufszeiten der grossen Planeten in Verbindung zu bringen.

Behufs einer physischen Gruppirung der Kometen verhalten sich also diese Perihelintervalle nahezu indifferent; sie sprechen eher gegen, als für einen Zusammenhang.

Trotzdem zeigt das Verzeichniss der Aphelpaare einige Eigenthümlichkeiten, die nicht mit Stillschweigen übergangen werden sollen.

Betrachtet man die Periheldistanzen, so zeigt sich, dass sie für die zu demselben Paar gehörenden Kometen öfters nahezu gleich sind, eine Übereinstimmung, die so häufig vorkommt, dass man beinahe versucht werden könnte, das Zusammentreffen als Regel, grössere Differenzen zwischen den Periheldistanzen als Ausnahme zu betrachten, wonach also Aphel-Combinationen mit nahezu gleichen Periheldistanzen als reelle, die anderen aber als nur scheinbare Aphelnähen zu gelten hätten. So gross ist aber die Häufigkeit und der Grad der Übereinstimmung der beiderseitigen Periheldistanzen doch nicht, dass

sie Anspruch auf Gesetzmässigkeit erheben könnte. Übrigens habe ich, um diese Eigenthümlichkeit noch deutlicher zur Anschauung zu bringen, ausnahmsweise auch Aphelrichtungen, die etwas mehr als 2° — 3° von einander abstehen, in das Verzeichniss aufgenommen.

Untersucht man die Kometen hinsichtlich der Auffälligkeit ihrer Erscheinung, so tritt ähnlich wie bei den Perihel-distanzen der Umstand zu Tage, dass die Kometen desselben Paares meistens einander ziemlich gleich, also beide sehr auffällig oder beide bloss teleskopisch waren; übrigens zeigen sich auch Ausnahmen, so dass der gleiche Helligkeitsgrad nicht als Gesetz gelten kann.

Zu beachten ist auch, dass überall nur zwei Kometen zu einer Aphelgruppe vereinigt werden konnten; ein dritter Komet lässt sich aus dem vorliegenden Material zu keiner Gruppe finden, ausser man wollte den Spielraum in unzulässiger Weise vergrössern. Eine einzige Gruppe, die übrigens in das obige Verzeichniss nicht aufgenommen wurde, sondern ihrer hervorstechenden Eigenschaften wegen hier eigens vorgeführt werden soll, macht jedoch in überraschender Weise eine Ausnahme, nämlich die Kometen 1843 I, 1880 I und 1882 II.

Mögen nun die Kometen 1843 I und 1880 I identisch sein oder nicht, mag also die Frage, ob wir in dieser Gruppe 2 oder 3 verschiedene Kometen vor uns haben, in dem einen oder anderen Sinn beantwortet werden, jedenfalls haben wir an diesen Gestirnen das einzige Beispiel, dass bei Kometen, deren Bahnelemente um mehrere Grade auseinander gehen, die Aphelrichtungen mit Bestimmtheit innerhalb eines Grades stimmen. Man hat nämlich für 1850·0:

Komet	l,		b,		nach den Elementen von
1843 I	100°	28′	—35°	20′	Hubbard
1880 I	100	52	—35	55	Meyer
1882 II	100	51	—35	15	Kreutz

Diese Gestirne haben gegenwärtig am ersten und eigentlich ganz allein Anspruch darauf, als Kometensystem betrachtet zu werden, und zeichnen sich noch dadurch aus, dass sie sich in elliptischen Bahnen bewegen.

Überhaupt weist das Verzeichniss der Aphelpaare auffallend viele periodische Kometen auf. Diese gehören nach meinen Voraussetzungen eigentlich nicht in das Aphelverzeichniss, da sie relativ zur Sonne niemals zum Stillstand kommen und sind nur der Vollständigkeit halber aufgenommen; auch ist zu bedenken, dass die Aphelpunkte stets aus der ersten Erscheinung des betreffenden Kometen gerechnet wurden, und im Laufe der Zeit durch Störungen so stark geändert werden können, dass zwei solche Kometen ein Aphelpaar nicht mehr bilden. Beachtenswerth bleibt es aber immerhin, dass die Bahnaxen von mindestens drei Kometenpaaren mit kurzer Umlaufszeit je dieselbe Richtung haben, um so mehr, als auch die beiderseitigen Periheldistanzen nur wenig verschieden sind. Vielleicht deutet dieser Umstand an, dass die Glieder eines solchen Paares auf einen innerhalb der Grenzen unseres Planetensystems vor sich gegangenen, der Theilung des Kometen Biela analogen Zerfall eines grösseren Kometen zurückzuführen sind.

Obwohl nun die Vergleichung der Aphelrichtungen keinen positiven Beweis für den physischen Zusammenhang der Kometen geliefert hat, dürften doch die Aphelrichtungen selbst mehr Beachtung verdienen, als die Schnittpunkte oder richtiger Schnittgegenden, die nach den obigen Auseinandersetzungen jeder reellen Basis entbehren.

Mit zunehmender Zahl der bekannten Kometen werden gewiss auch häufiger Annäherungen von Aphelrichtungen auftreten, aber trotzdem werden sie einen sicheren Schluss auf die Zusammengehörigkeit der betreffenden Kometen noch einige Zeit hindurch ebensowenig gestatten, wie die Hoek'schen Gruppen oder die hier vorgeführten Aphelpaare. Da die ganze Sphäre 41253 Quadratgrade enthält, kommt von den in Betracht gezogenen 300 Kometen im Durchschnitt erst auf mehr als hundert Quadratgrade ein Kometenaphel; man ist also noch weit davon entfernt, mit Bestimmtheit zu sagen, ob auch die Aphelpaare vielleicht nur zufälliger Natur sind.

Man kann zu diesem Zweck die Periheldurchgänge der einzelnen Paare vergleichen und nachsehen, ob etwa jene Paare überwiegen, bei denen die Zwischenzeit, ohne Rücksicht auf das Jahr, klein ist.

In diesem Falle wären nämlich meine in der citirten Abhandlung aufgestellten Bedingungen erfüllt und somit auch die Aphelpaare auf terrestrische Verhältnisse zurückgeführt.

Betrachtet man nun die 20 Paare des Verzeichnisses I, so sieht man, dass die T bei 6 Paaren entweder auf dieselben oder auf benachbarte Monate fallen, während sie bei 5 Paaren durch einen Monat geschieden sind. Die Summe dieser Paare ist 11, geht also in der That über die Hälfte hinauf, doch ist zu beachten, dass die letzteren 5 Paare wegen der grösseren Differenz zwischen den Perihelzeiten weniger ins Gewicht fallen. Aus diesem Grunde kann man die fraglichen Paare noch nicht als überwiegend ansehen, obwohl man zugestehen muss, dass sie der kritischen Grenze sehr nahe kommen.

Übrigens ist es auffallend, dass sich gerade unter diesen Kometen wieder die elliptischen vorfinden.

Ein Umstand zeichnet die Aphelpaare bestimmt zu ihrem Vortheil aus, nämlich der, dass sie nicht an jene Gegenden gebunden sind, in denen uns aus terrestrischen Gründen am leichtesten Kometen zu Gesicht kommen, sondern dass sie über alle Partien der heliocentrischen Länge vertheilt sind. Sie hängen also in dieser Hinsicht gewiss nicht von terrestrischen Verhältnissen ab und dürften daher, wenn überhaupt die Gleichheit der Aphelrichtungen für das Wesen der Kometensysteme mit entscheidend ist, eher Realität besitzen als jene.

Jedenfalls wird es sich empfehlen, auf die Aphelpaare ein Augenmerk zu richten und, wenn die Glieder solcher Gruppen im Laufe der Zeit zahlreicher werden sollten, sie in Bezug auf ihre Spectra und sonstigen Eigenschaften zu vergleichen, ein Unternehmen, das gegenwärtig noch erfolglos ist, da die relativ wenigen bisher spectroskopisch untersuchten Kometen, abgesehen von Eigenthümlichkeiten, die eine Folge bedeutender Annäherung an die Sonne waren, keine wesentlich von einander verschiedenen Spectra zeigen.

Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Bei Zusammendrückung eines permanenten, d. h. über seine kritische Temperatur erwärmten Gases erreicht, unter p, v, t beziehlich Druck, Volumen und Temperatur verstanden, der Ausdehnungscoëfficient

$$a = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$$

bei einem gewissen Drucke ein Maximum, wobei $\frac{da}{dp} = 0$ ist. Bei geringer Dichte des Gases nimmt a mit dem Drucke jedenfalls langsam, aber mit allmälig wachsender Geschwindigkeit zu; dann sind also $\frac{da}{dp}$ und $\frac{d^2a}{dp^2}$ positiv. Da letzterer Quotient für das Maximum von a negativ wird, so muss es einen Druck geben, wobei $\frac{d^2a}{dp^2} = 0$ ist; hier hat a einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit seiner Zunahme am grössten ist. Setzt man die Zusammendrückung über das Maximum von a hinaus fort, so nimmt diese Grösse ab und erreicht wieder einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit ihrer Abnahme am grössten ist; zwischen diesen zwei Wendepunkten von a ist $\frac{d^2a}{dp^2}$ negativ, sonst positiv. Mit sinkender Temperatur nähern sich beide Wendepunkte von a seinem zwischen ihnen liegenden Maximum und bei der kritischen Temperatur fallen sie mit demselben, welches dann unendlich gross ist, zusammen; bei dieser Temperatur ist $\frac{d^2a}{dp^2}$ für Drucke unter und ober dem kritischen stets positiv.

Einen ähnlichen Gang wie a befolgt bei Zusammendrückung eines permanenten Gases das Product apv. Auch dieses hat bei einer gewissen Verdichtung ein Maximum, bei einer kleineren Dichte einen Wendepunkt, wo seine Zunahme, und bei einer grösseren Dichte einen zweiten Wendepunkt, wo seine Abnahme am grössten ist; zwischen beiden Wendepunkten ist $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$ negativ, sonst positiv. Bei der kritischen Temperatur fallen beide Wendepunkte von apv mit dem dann unendlich grossen Maximum desselben zusammen; bei dieser Temperatur ist folglich $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$ für Drucke unter und ober dem kritischen stets positiv.

Bei einem entsprechenden Drucke erreicht der Differentialquotient

$$\frac{d(pv)}{dp} = h$$

ein Minimum, welches für Temperaturen nahe ober der kritischen stark negativ ist, aber mit zunehmender Entfernung von derselben sich der Nulle nähert und endlich das Vorzeichen wechseln muss. So lange das Minimum von h negativ bleibt, hat pv ein Maximum und ein Minimum; ist dasselbe aber bereits positiv, so nimmt pv, wie bei Wasserstoff, mit dem Drucke ohne Unterbrechung zu. Der Druck, durch welchen h ein Minimum wird, wächst mit der Entfernung von der kritischen Temperatur, wo er dem kritischen Drucke gleich ist, und muss daher für Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls schon eine bedeutende Grösse haben.

Differentiirt man die vorstehende Formel für h, den Druck constant lassend, so ergibt sich

$$\frac{d(apv)}{dp} = \frac{dh}{dt}$$

und hieraus folgt durch eine weitere Differentiation für constante Temperatur

$$\frac{d^2(apv)}{dp^2} = \frac{d^2h}{dpdt};$$

was vorhin bezüglich des positiven oder negativen Werthes von $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$ gesagt wurde, ist somit auch für $\frac{d^2h}{dp\,dt}$ giltig.

Man lasse nun ein Gas von seinem kritischen Zustande an, wo h sich im entsprechenden Minimum befindet, bei constanter Temperatur unter abnehmendem Drucke sich so weit ausdehnen, dass pv ein Maximum und $h = 0$ werde. Hiebei ist $\frac{dh}{dp}$ negativ, während $\frac{dh}{dt}$ und $\frac{d^2h}{dp\,dt}$ positiv sind, wonach sowohl h selbst als auch jener negative Quotient mit der Temperatur zunimmt. In letzterer Beziehung muss, wenn man die Temperatur des verdünnten Gases hinreichend steigert, endlich $\frac{dh}{dp} = 0$ werden; dann ist h für veränderlichen Druck ein Maximum, während das Minimum bei der jetzt über die kritische erhöhten Temperatur auf einen Druck fällt, welcher grösser als der kritische ist.

Wegen des positiven Werthes von $\frac{d^2h}{dpdt}$ rückt das Maximum von h mit steigender Temperatur auf grösseren, mit sinkender auf kleineren Druck fort; lässt man also die Temperatur wieder bis zur kritischen abnehmen, so fällt das Maximum von h auf einen Druck, welcher kleiner als derjenige des bezüglichen Maximums von pv ist. Bei der kritischen Temperatur eines Gases tritt sonach das Maximum von h jedenfalls erst bei einer sehr starken Verdünnung ein; weil dasselbe aber mit steigender Temperatur auf grösseren Druck fortrückt, kann es bei Temperaturen hoch ober der kritischen immerhin einem beträchtlichen Drucke entsprechen. Dies ist, wie es scheint, bei dem unter allen Gasen am höchsten oberhalb seiner kritischen Temperatur stehenden Wasserstoff der Fall. Nach den von Regnault aus seinen Versuchen berechneten Zahlen[1] nimmt nämlich für dieses Gas durch Compression bis 20 Met. nicht nur pv, sondern auch h zu; letztere Grösse muss daher, um nach dem Obigen bei einer schon stärkeren Compression ein Minimum zu werden, vorher und zwar bei einem Drucke ober 20 Met. ein Maximum erreichen.

[1] Wüllner's Lehrbuch der Experimental-Physik, vierte Auflage, Bd. I, S. 429.

Lässt man Wasserstoff von seiner gewöhnlichen Dichte an sich ausdehnen, so nimmt h sich der Nulle nähernd ab; es ist daher die Vermuthung berechtigt, dass bei weit genug fortgesetzter Verdünnung $h = 0$ wird. Dann ist pv ein Minimum, welches, weil zugleich $\frac{dh}{dt}$ positiv ist, mit abnehmender Temperatur auf grösseren Druck fortrückt. Dem entsprechend wird bei Gasen, wo pv durch Verdünnung ein Maximum erreicht, durch eine noch stärkere Verdünnung ein Minimum desselben eintreten, und zwar werden das Maximum und das Minimum mit abnehmender Temperatur einander immer näher kommen und endlich zusammenfallen.

Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Von **Gustav Jäger.**

(Aus dem phys.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

Die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte ist gegenwärtig Gegenstand einer lebhaften Discussion der Physiker. Herr Dr. J. Moser schlug mir vor, einen Beitrag zur Klärung der letzteren dadurch zu liefern, dass ich die Schwermetallsalze untersuchte. Diese gestatten nämlich ausser anderen Vortheilen die Anwendung sogenannter unpolarisirbarer Elektroden, d. h. Elektroden aus dem der Lösung entsprechenden Metall. Hierdurch wird eine constante Polarisation erzielt. Ausserdem wandte ich die Nullmethode an, was durch ein Differentialgalvanometer erreicht wurde. Hierbei war in dem einen Zweigstrom desselben ein constanter Widerstand eingeschaltet, der grösser war als jener der Lösung, während die Lösung selbst und ein variabler Widerstand den anderen Stromzweig bildeten. Es wurde also ein constanter Strom hergestellt, da auch die elektromotorische Kraft constant war. Zur Aufnahme der Lösung diente ein graduirter Glascylinder, dessen Boden durch die eine Elektrode ersetzt wurde, während die andere beweglich im Innern des Cylinders angebracht war. Machte ich nun zwei Messungen bei verschiedener Distanz der Elektroden und bildete die Differenz der Widerstände, so erhielt ich sofort den wahren Werth des Widerstandes jenes Stückes der Lösung, welches der Verschiebung der Elektroden entsprach, weil ich dadurch die constante Polarisation eliminirte. Sämmtliche untersuchten Lösungen reducirte ich auf einen Cylinder vom Querschnitt 1 □Ctm. und der Höhe 1 Ctm.

Die Lösung enthielt $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ etc. Grm. Valenz des Elektrolyten in einem Liter Wasser. Ich erhielt für die Widerstände, ausgedrückt in Ohms, folgende Tabelle:

Tabelle der Widerstände.

(Ohm)	$^1/_{20}$ Grm. Val.	$^1/_{40}$ Grm. Val.	$^1/_{80}$ Grm. Val.	$^1/_{160}$ Grm. Val.	$^1/_{320}$ Grm. Val.	$^1/_{640}$ Grm. Val.	$^1/_{1280}$ Grm. Val.
$Pb(NO_3)_2$	251	478	898	1700	—	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2$.....	—	—	1646	2703	4512	7791	13875
$AgNO_3$	—	—	354	677	1311	2435	—
Ag_2SO_4.....	—	—	—	853	1607	2993	5642
$AgC_2H_3O_2$	—	—	—	916	1751	3293	6199
$ZnSO_4$	344	591	1025	1789	3117	—	—
$ZnBr_2$	—	243	480	950	1995	4158	8689
ZnJ_2	—	388	761	1448	2767	—	—
$CuSO_4$.....	364	628	1084	1879	3314	6103	10845
$Cu(C_2H_3O_2)_2$.....	636	1019	1649	2793	—	—	—

Sämmtliche Widerstände wurden bei einer Temperatur von nahe 22° C. gemessen.

Bilde ich nun die reciproken Werthe der Widerstände, so erhalte ich folgende Tabelle der Leitungsfähigkeiten, wobei die angegebenen Zahlen mit 10^{-6} zu multipliciren sind.

Tabelle der Leitungsfähigkeiten.

	$^1/_{20}$ Grm. Val.	$^1/_{40}$ Grm. Val.	$^1/_{80}$ Grm. Val.	$^1/_{160}$ Grm. Val.	$^1/_{320}$ Grm. Val.	$^1/_{640}$ Grm. Val.	$^1/_{1280}$ Grm. Val.
$Pb(NO_3)_2$.....	3984	2092	1114	588	—	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	—	—	608	370	222	128	72
$AgNO_3$	—	—	2825	1477	763	411	—
Ag_2SO_4.....	—	—	—	1172	622	334	177
$AgC_2H_3O_2$	—	—	—	1092	571	304	161
$ZnSO_4$	2907	1692	976	559	321	—	—
$ZnBr_2$	—	4115	2083	1053	501	241	115
ZnJ_2	—	2577	1314	691	361	—	—
$CuSO_4$.....	2747	1592	923	532	302	164	92
$Cu(C_2H_3O_2)_2$.....	1572	981	606	358	—	—	—

Es ist nun schwer, direct aus den absoluten Grössen der Leitungsfähigkeiten die Beziehungen zwischen Salzgehalt und Leitungsfähigkeit herauszulesen. Ich berechnete daher die jeweilige relative Leitungsfähigkeit der Valenz, indem ich die absolute Leitungsfähigkeit durch die entsprechende Lösungszahl dividirte und erhielt dadurch folgende

Tabelle der relativen Leitungsfähigkeiten der Valenz.

	$^1/_{20}$ Grm. Val.	$^1/_{40}$ Grm. Val.	$^1/_{80}$ Grm. Val.	$^1/_{160}$ Grm. Val.	$^1/_{320}$ Grm. Val.	$^1/_{640}$ Grm. Val.	$^1/_{6280}$ Grm. Val.
$Pb(NO_3)_2$	79680	83680	89120	94080	—	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	—	—	48640	59200	71040	81920	92160
$AgNO_3$	—	—	226000	236320	244160	263040	—
Ag_2SO_4	—	—	—	187520	199040	213760	226560
$AgC_2H_3O_2$	—	—	—	174720	182720	194560	206080
$ZnSO_4$	58140	67680	78080	89440	102720	—	—
$ZnBr_2$	—	164600	166640	168480	160320	154240	147200
ZnJ_2	—	103080	105120	110560	115520	—	—
$CuSO_4$	54940	63680	73840	85120	96640	104960	117760
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	31440	39240	48480	57280	—	—	-

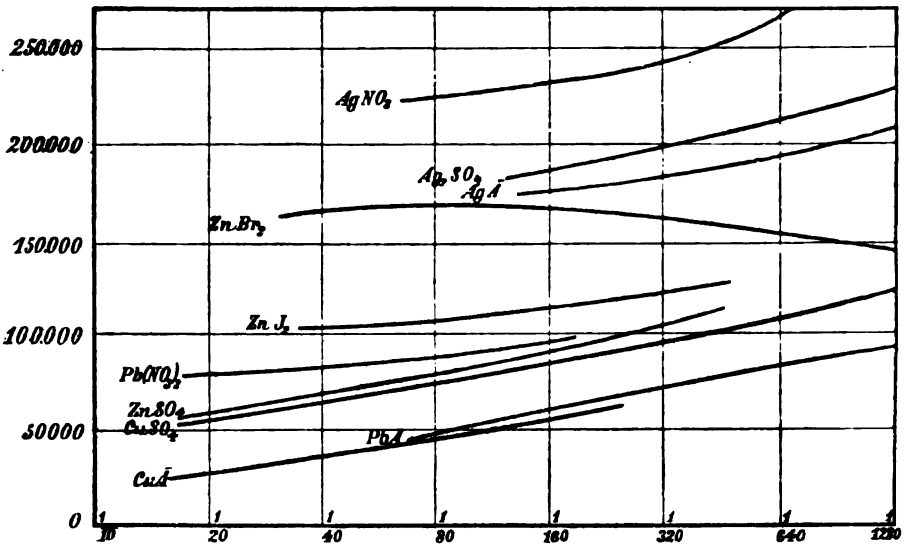
Nach dieser Tabelle fertigte ich die folgenden Curven der relativen Leitungsfähigkeiten der Valenz an, derart, dass ich als Abscissen die Lösungen und als Ordinaten die zugehörigen relativen Leitungsfähigkeiten auftrug.

Die Mehrzahl der Curven scheint mit wachsender Verdünnung einen linearen Verlauf zu nehmen, aber als ich versuchte, die Leitungsfähigkeit durch eine Formel von der Art

$$L = \alpha m + \beta m^2$$

darzustellen, so musste ich wahrnehmen, dass eine derartige Formel selbst bei stark verdünnten Lösungen den Gang der Leitungsfähigkeit nicht genügend charakterisiren kann, da ich für α bezüglich β zwar annähernd, aber doch nicht hinlänglich übereinstimmende Werthe bekam, wenn ich aus den Leitungsfähigkeiten verschiedener Lösungen desselben Salzes diese beiden

Grössen berechnete. Am auffallendsten ist das Verhalten des Bromzinks, dessen relative Leitungsfähigkeit ein Maximum wird und dann ziemlich rasch wieder abwärts geht.



Was nun den Hauptpunkt der eingangs erwähnten Discussion betrifft, ob nämlich alle Molekeln gleiche Leitungsfähigkeit haben oder nicht, so halte ich den Umstand, dass die Curven der Leitungsfähigkeiten verschiedenen Höhen zustreben, für einen deutlichen Beleg für die Richtigkeit der Ansicht des Herrn F. Kohlrausch: es komme einem jeden Salz eine bestimmte moleculare Leitungsfähigkeit zu.

Bahnbestimmung des Planeten (254) Augusta.

Von Dr. **Bernhard Schwarz**,

Assistent an der k. k. Sternwarte in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Der Planet (254) wurde am 31. März 1886 von Dr. J. Palisa in Wien entdeckt und vom Entdecker zu Ehren der Gemalin des früheren Directors der Wiener Sternwarte K. v. Littrow Augusta benannt. Die ersten Elemente desselben wurden von Dr. A. Berberich aus den drei Wiener Beobachtungen 1886 März 31, April 11 und 22 gerechnet,[1] später von demselben durch Berücksichtigung einer vierten Wiener Beobachtung vom 7. Mai verbessert und wie folgt gefunden[2]:

Epoche: 1886 Mai 7.5 mittl. Berl. Zeit.

$$
\begin{aligned}
M &= 223^\circ\,45'\,38''5 \\
\omega &= 232\;\;37\;\;38\cdot8 \\
\Omega &= 28\;\;\;9\;\;12\cdot4 \\
i &= 4\;\;36\;\;22\cdot7 \\
\varphi &= 7\;\;\;2\;\;56\cdot5 \\
\mu &= 1082''922 \\
\log a &= 0\cdot343\,606
\end{aligned}
$$

mittlere Ekliptik 1886.0

Mit Zugrundelegung dieses Elementensystems habe ich nun zum Zwecke der Vergleichung mit den mir vorliegenden Beobachtungen folgende für Berliner Mitternacht geltende Ephemeride berechnet:

---

[1] Circular z. Berliner Astron. Jahrb. Nr 273.

[2] „ „ „ „ „ Nr. 274.

1886		α app.	δ app.	log ρ	Aberrations-Zeit
März	30	14h 1m24s·36	−11°18′31″·9	0·03462	9m 0s·0
	31	0 37·31	17 22·8	3238	8 57·3
April	1	13 59 48·60	16 7·3	3022	54·6
	2	58 58·33	14 45·4	2814	52·0
	3	58 6·53	13 17·3	2614	49·6
	4	57 13·28	11 43·2	2423	47·3
	5	56 18·66	10 3·4	2240	45·0
	6	13 55 22·76	−11 8 18·1	0·02066	8 42·9
	7	54 25·65	6 27·5	1901	41·0
	8	53 27·43	4 32·0	1746	39·1
	9	52 28·16	2 31·9	1600	37·4
	10	51 27·97	0 27·5	1464	35·7
	11	13 50 26·89	−10 58 19·2	0·01337	8 34·2
	12	49 25·08	56 7·4	1220	32·9
	13	48 22·63	53 52·5	1113	31·6
	14	47 19·59	51 34·9	1016	30·5
	15	46 16·14	49 15·0	0929	29·4
	16	13 45 12·33	−10 46 53·2	0·00852	8 28·5
	17	44 8·25	44 29·8	0785	27·7
	18	43 4·00	42 5·2	0728	27·1
	19	41 59·65	39 39·7	0682	26·6
	20	40 55·32	37 13·8	0646	26·1
	21	13 39 51·10	−10 34 47·9	0·00620	8 25 8
	22	38 47·10	32 22·2	0604	25·6
	23	37 43·43	29 57·4	0598	25·6
	24	36 40·18	27 33·8	0603	25·6
	25	35 37·44	25 11·8	0618	25·8
Mai	5	13 25 59·34	−10 4 40·1	0·01304	8 33·9
	6	25 8·46	3 5·0	1423	35·3
	7	24 19·10	1 36·6	1551	36·8
	8	23 31·37	0 15·1	1687	38·4
	9	22 45·38	− 9 59 0·9	1831	40·1
	10	22 1·14	57 54·2	1983	41·9
	11	13 21 18·65	− 9 56 55·4	0·02142	8 43·9
	12	20 37·99	56 4·7	2308	45·9
	13	19 59·27	55 22·4	2481	48·0
	14	19 22·47	54 48·7	2661	50·2
	15	18 47·58	54 23·8	2848	52·5
	16	13 18 14·68	− 9 54 7·9	0·03041	8 54·8
	17	17 43·82	54 1·1	3240	57·3
	18	17 15·00	54 3·5	3445	59·8
	19	16 48·21	54 15·3	3655	9 2·4
	20	16 23·49	54 36·7	3871	5·1
	21	13 16 0·89	− 9 55 7·8	0·04092	9 7·9
	22	15 40·41	55 48·7	4317	10·8
	23	15 22·04	56 39·5	4548	13·7
	24	15 5·79	57 40·3	4785	16·7

Bevor ich zur Vergleichung der Beobachtungen mit der angeführten Ephemeride überging, habe ich die Positionen der von den Beobachtern angewendeten Vergleichsterne aus allen mir zu Gebote stehenden und die betreffenden Sterne enthaltenden Katalogen neu reducirt und so die untenstehenden Orte erhalten, denen das Wolfers-Auwers'sche System zu Grunde liegt.

Nummer des Sternes	Autorität	1886.0 α	1886.0 δ
1	Lalande 25917	14h 2m22s·63	−11°17'11"·9
	Weisse XIIIh 1071	22·64	16·0
	Lamont 1479	22·55	13·8
	Yarnall 5839	22·55	14·0
	Schjellerup 5038	22·53	2·1
	Angenommen: Y.	14 2 22·55	−11 17 14 0
2	Weisse XIIIh 1028	14 0 7·18	−11 17 14·1
	Santini 1610	6·89	13·2
	Lamont 1468	6·84	12·6
	Angenommen: 1/3 (W+S+L)	14 0 6·67	−11 17 14·3
3	Rom. Anschluss an Santini 1610	13 58 43·09	−11 14 50·0
	Paris. „ an Nr. 4	43·25	52·4
	Angenommen: 1/2 (R+P)	13 58 43·17	−11 14 51·2
4	Weisse XIIIh 958	13 57 10·17	−11 54 50·5
5	Schjellerup 4985	13 51 42·66	−10 58 44·7
6	Weisse XIIIh 656	13 39 50·01	−10 39 13·9
7	Lamont 1324	13 23 35·20	−10 7 17·8
	Schjellerup 4826	35·22	18·1
	Angenommen: 1/2 (Lam.+Schj.)	13 23 35·21	−10 7 17·9
8	Lamont 1301	13 15 28·89	− 9 51 50·8

Stern 1 ist in Schjellerup's Katalog um 10' zu nördlich angeführt.

Die folgende Tabelle enthält nun die mir bekannt gewordenen Beobachtungen, wie sie den Jahrbuch-Circularen und dem Bulletin astronomique entnommen wurden, ferner die Reductionen auf den angenommenen Ort des Vergleichsternes und die wegen Parallaxe, endlich $d\alpha$ und $d\delta$, die Abweichungen der erhaltenen Positionen von der oben angeführten Ephemeride im Sinne Beobachtung—Rechnung.

1886	Ort	Ortszeit	Angegebene Rectascension	Correction wegen *	Correction wegen π	Angegebene Declination	Correction wegen *	Correction wegen π	B—R dα	B—R dδ	Vergl.-stern	Normal-ort
März 31	Wien.....	13h36m12s	14h 0m34s47	0s00	+0s02	—11°17'14"1	0"0	+7"0	—0s31	+13"3	1	I
April 2	Nizza.....	11 56 10	13 58 58·01	+0·17	—0·14	—11 14 40·3	—0·5	+6·7	+0·12	+10·6	2	
2	Wien.....	12 35 48	13 58 58·10	—0·22	—0·06	—11 14 40 3	+1·7	+7·1	+0·03	+13·0	2	
2	Rom	12 59 48	13 58 57·01	+0·08	—0 03	—11 14 30·3	—1·2	+6·6	+0·67	+17·3	3	
2	Paris	12 24 55	13 58 56·52	—0·02	—0·08	—11 14 32·0	—4·7	+7·1	+0·23	+12·1	3	
April 3	Nizza.....	10 2 16	13 58 10·30	+0·04	—0·30	—11 13 15·7	—0·3	+6·4	—0·11	+13·7	1	II
4	Paris	11 18 8	13 57 13·89	+0·06	—0·17	—11 11 34·4	—5·9	+7·1	+0·27	+10·4	4	
5	Wien.....	13 33 56	13 56 16·07	—0·22	+0·06	—11 9 54·6	+1·7	+7·2	+0·07	+12·5	2	
7	Wien.....	12 9 46	13 54 25·80	0·00	—0·07	—11 6 24·4	0·0	+7·2	—0·34	+11·1	5	
7	Marseille...	12 58 49	13 54 22·74	+0·06	—0·02	—11 6 21·0	+0·8	+6·9	+0·46	+ 7·6	4	
11	Wien.....	15 48 6	13 50 17·23	0·00	+0·30	—10 57 55·1	0·0	+7·0	—0·48	+12·3	5	
April 22	Wien.....	10 12 8	13 38 52·10	—0·01	—0·14	—10 32 40·4	+0·8	+7·4	—0·85	+ 3·0	6	III
23	Wien.....	10 49 8	13 37 46·68	—0·01	—0·07	—10 30 12·6	+0·8	+7·4	—0·87	+ 2·2	6	
Mai 7	Wien.....	12 28 31	13 24 18·28	0·00	+0·15	—10 1 39·5	0·0	+5·1	—0·40	+ 1·7	7	
Mai 21	Wien.....	10 38 14	13 16 6.09	0·00	+0·12	— 9 55 18·4	0·0	+6·8	+3·63	— 5·6	8	IV

Der angezeigten Gruppirung entsprechend, wurden nun die sämmtlichen angeführten Beobachtungen in vier Normalorte vereinigt und dabei allen Beobachtungen dasselbe Gewicht zugetheilt. Dies berücksichtigend, erhielt ich folgende Normalorte, welche sich auf das wahre Äquinoctium der Beobachtungszeit beziehen:

1886	Berliner Zeit	α	δ
April	2·50000	13h58m58s·48	−11°14'32"·1
„	6·50000	13 55 22 74	−11 8 6·8
„	27·50000	13 33 33·19	−10 20 32·5
Mai	21·42870	13 16 6·21	− 9 55 11·6.

Reducirt man dieselben auf die mittlere Ekliptik des tropischen Jahresanfanges 1890, so erhält man als Grundlage für die weitere Rechnung:

Nr.	1886	λ	β	L	B	R	
I	April 2·50000	211°39'29"·17	+0°50'52"·07	13°11' 6"·07	+0"·26	0·000	1688
II	„ 6·50000	210 47 37·60	+0 38 31·57	17 7 15·78	−0·18	0·000	6656
III	„ 27·50000	205 30 10·15	−0 31 56·47	37 17 51·81	+1·01	0·003	1529
IV	Mai 21·42870	201 21 23·32	−1 43 59·91	60 44 35·83	+1·77	0·005	4512.

Die Grössen *L*, *B*, *R* sind die auf dasselbe Äquinoctium bezogenen polaren Sonnencoordinaten.

Mit Hilfe der Methode der Variation der geocentrischen Distanzen wurde nun ein Elementensystem gesucht, welches die äusseren Orte vollständig, die mittleren nach den Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung möglichst gut darstellt.

Die folgende Übersicht gibt die Resultate der diesbezüglichen Rechnungen, wobei zu bemerken ist, dass unter ρ_1 und ρ_4 die zum ersten und vierten Orte gehörigen geocentrischen Distanzen zu verstehen sind, dass die aus der Annahme über ρ_1 und ρ_4 sich ergebenden Elemente auf die mittlere Ekliptik 1890.0 sich beziehen und dass als Epoche durchgängig 1886 April 2·5 genommen ist:

	I	II	III
$\log \rho_1$	0·028 142	0·038 142	0·028 142
$\log \rho_4$	0·040 765	0·040 765	0·050 765
L	214° 3'48'3	218°58'21'3	209°19'35'3
M	313 36 47·7	309 56 5·4	322 53 38·8
ω	232 12 59·0	240 41 15·3	218 18 43·0
Ω	28 14 5·6	28 21 0·6	28 7 3·5
i	4 36 12·6	4 38 50·5	4 42 1·4
ρ	7 4 48·8	9 20 28·9	5 1 43·6
$\log a$	0·344 052	0·354 053	0·339 760
μ	1081'2565	1044'5465	1097'4025
$\Delta\lambda_2$	— 6'22	— 73'77	+ 56'50
$\Delta\lambda_3$	—39·36	—297·05	+156·79
$\Delta\beta_2$	— 3·64	— 19·50	+ 13·79
$\Delta\beta_3$	—16·94	— 75·40	+ 39·62

Die zuletzt angeführte Darstellung der mittleren Beobachtungen durch das entsprechende Elementensystem ist im Sinne Beobachtung—Rechnung angesetzt. Aus den in dieser Weise resultirenden Abweichungen erhält man zu weiteren Behandlung die folgenden Bedingungsgleichungen, in denen die Coëfficienten logarithmisch angesetzt, ferner x und y die in dem Logarithmus der ersten, beziehungsweise letzten geocentrischen Distanz nothwendigen Änderungen in Einheiten der angenommen willkürlichen Variation (0·01) bedeuten:

$$\begin{aligned}
[0\cdot79376] &= [1_n\,82960]\,x + [1\cdot79738]\,y\\
[1\cdot59504] &= [2_n\,41107]\,x + [2\cdot29257]\,y\\
[0\cdot56110] &= [1_n\,20030]\,x + [1\cdot24130]\,y\\
[1\cdot22891] &= [1_n\,76686]\,x + [1\cdot75259]\,y.
\end{aligned}$$

Wie der Anblick dieser Gleichungen zeigt, sind dieselben nicht besonders geeignet, scharfe Werthe für x und y zu liefern, da die letzten drei fast proportionale Coëfficienten haben. Die aus der Lösung resultirenden Werthe von $\log \rho_1$ und $\log \rho_4$ können also mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet sein.

Setzt man, um diese Gleichungen möglichst homogen zu machen,

$$\begin{aligned}
\log \text{Fehlereinheit} &= 1\cdot59504\\
\xi &= [2_n\,41107]\,x\\
\eta &= [2\cdot29257]\,y,
\end{aligned}$$

so erhält man als Normalgleichungen

$$+1{\cdot}12398\,\xi + 1{\cdot}15471\,\eta = +1{\cdot}14476$$
$$+1{\cdot}15471\,\xi + 1{\cdot}19329\,\eta = +1{\cdot}18286,$$

welche ergeben

$$\log \xi = 8{\cdot}34046-10 \quad \log x = 7{,}52443$$
$$\log \eta = 9{\cdot}98681-10 \quad \log y = 9{\cdot}28928.$$

Daraus findet sich

$$d\log \rho_1 = -0{\cdot}000\,0335 \quad \log \rho_1 = 0{\cdot}028\,1085$$
$$d\log \rho_4 = +0{\cdot}001\,9466 \quad \log \rho_4 = 0{\cdot}042\,7116.$$

Legt man nun die so erlangten geocentrischen Distanzen ρ_1 und ρ_4 der Rechnung zu Grunde, so ergeben sich als die wahrscheinlichsten Elemente:

Epoche 1886 April 2.5.

$$\left.\begin{aligned} L &= 213^\circ\ 8'\ 9''6 \\ M &= 314\ 45\ 15{\cdot}8 \\ \omega &= 230\ 10\ 11{\cdot}3 \\ \Omega &= 28\ 12\ 42{\cdot}4 \\ i &= 4\ 37\ 19{\cdot}0 \\ \varphi &= 6\ 39\ 8{\cdot}9 \end{aligned}\right\} \text{mittlere Ekliptik 1890.0}$$

$$\log a = 0{\cdot}343\,067$$
$$\mu = 1084''9400.$$

Um die bisherigen Rechnungen einer scharfen Controle zu unterziehen, wurde die bekannte Probe gemacht, die Darstellung der beiden mittleren Orte sowohl nach den Bedingungsgleichungen, als auch direct aus den Elementen zu bestimmen. Die Resultate der diesbezüglichen Rechnungsoperationen sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

Normalorte	Aus d. Bedingungsgl.		Durch directe Rechn.		Differenz	
	$d\lambda$	$d\beta$	$d\lambda$	$d\beta$	$\Delta d\lambda$	$\Delta d\beta$
I	0''0	0''0	0''0	0''0	0''0	0''0
II	+6·2	−0·2	+7·4	−0·1	+1·2	+0·1
III	−0·3	−5·7	+1·0	−5·7	+1·3	0·0
IV	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0

Mit Rücksicht auf die oben gemachte Bemerkung und auf den jetzt hervortretenden Umstand, dass die geringen Änderungen in den ρ so beträchtliche Änderungen in den Elementen nach sich zogen (ω ändert sich um mehr als 2°), wird die sich zeigende Abweichung zwischen Interpolation und directer Rechnung nicht befremden, obwohl dieselbe beträchtlich die Unsicherheit einer sechsstelligen Rechnung überschreitet.

Bis zu diesem Punkte war die Rechnung angelangt, als mir durch die Güte des Herrn Dr. Norbert Herz für einige der zur Reduction der Beobachtungen benützten Vergleichsterne neue Positionen zukamen, welche derselbe am Repsold'schen Meridiankreise der v. Kuffner'schen Sternwarte in Ottakring bestimmte. Da ich aus der Einführung dieser Positionen einen besseren Anschluss der Rechnung an die Beobachtungen erwartete, so führte ich mit Zugrundelegung der Herz'schen Positionen eine zweite Ausgleichung durch, deren Hauptmomente im Folgenden angeführt sind.

Zuerst setze ich die von Dr. Herz bestimmten und die für die zweite Ausgleichung angenommenen Positionen der Vergleichsterne an. Die mit $\Delta\alpha$ und $\Delta\delta$ überschriebenen Werthe stellen die Correctionen dar, welche an die früher benützten Planetenorte angebracht werden müssen, um dieselben auf die neuen Vergleichsterne zu beziehen.

Nummer des Vergl.-St.	Autorität	1886.0		$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$
		α	δ		
1	Herz	14h 2m22s42	—11°17'12"9		
	½(Herz+Yarn.)	14 2 22·48	—11 17 13·4	—0s07	+0"6
2	Herz	14 0 6·67	—11 17 14·3	—0·30	—1·0
5	Herz	13 51 42·76	—10 58 47·2		
	½(Herz+Schj.)	13 51 42·71	—10 58 45·9	+0·05	—1·3
6	Herz	13 39 49·64	—10 39 5·3	—0·37	+8·6
7	Herz	13 23 35·24	—10 7 17·8		
	⅓(H.+L.+Schj.)	13 23 35·22	—10 7 17·9	+0·01	0·0

Rechnet man aus diesen Correctionen die an die früher verwendeten Normalorte anzubringenden Veränderungen $\Delta\alpha$ und $\Delta\delta$, überträgt dieselben auf die mittlere Ekliptik 1890.0 und ermittelt dann die sich ergebenden Differenzen $d\lambda$ und $d\beta$ zwischen den neuen Normalorten und den aus den Elementen erhaltenen Positionen, so finden sich successive nachfolgende Grössen:

Nr.	1886.0		1890.0		Normalort 1890.0		Beob.—Rech.	
	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	$\Delta\lambda$	$\Delta\beta$	λ	β	$d\lambda$	$d\beta$
I	—0'14	—0'3	—1'83	—0'99	211°39'27'34	+0°50'51'08	—1'79	—0'99
II	—0·04	—0·5	—0·38	—0·68	210 47 37·22	+0 38 30·89	+7·07	—0·82
III	—0·24	+5·7	—5·88	+4·02	205 30 4·74	—0 31 52·45	—4·41	—1·68
IV	+0·01	0·0	0·00	0·00	201 21 23·32	—1 43 59·91	+0·01	0·00

Führt man nun statt der Elemente φ und π die Grössen Φ und Ψ ein, so ergeben sich nach der in v. Oppolzer's Lehrbuch Bd. II, S. 386 u. ff. angegebenen Methode zwischen den übrigbleibenden Fehlern und den unbekannten Elementencorrectionen die nachstehenden Bedingungsgleichungen:

Längen

$-1'79=0\cdot34474\,\delta L+8\cdot88724\sin i\,\delta\Omega_0+0_n33444\,\delta\Psi+1\cdot57585\,\delta\mu+8\cdot16933\,\delta i+0\cdot55427\,\delta\Phi$						
$+7\cdot07=0\cdot35372$	$8\cdot89373$	0_n34572	$1\cdot57563$	$8\cdot04909$	$0\cdot56201$
$-4\cdot41=0\cdot36387$	$8\cdot90215$	0_n36647	$1\cdot49747$	7_n96651	$0\cdot56985$
$+0\cdot01=0\cdot30589$	$8\cdot86078$	0_n33238	$1\cdot40045$	8_n47768	$0\cdot51004$

Breiten

$-0\cdot99=9_n25855$	$0\cdot27956$	$9\cdot15487$	$0\cdot22219$	$9\cdot26240$	9_n49976
$-0\cdot82=9_n26320$	$0\cdot28684$	$9\cdot18768$	$9\cdot76651$	$9\cdot14184$	9_n49654
$-1\cdot68=9_n28393$	$0\cdot29551$	$9\cdot33334$	0_n77444	9_n05933	9_n46266
$0\cdot00=9_n29214$	$0\cdot24685$	$9\cdot42562$	1_n09011	9_n57182	$9_n39714.$

Die rechtsstehenden Coëfficienten sind die logarithmisch angesetzten Werthe der Differentialquotienten der Planetencoordinaten nach den Elementen für die Zeit des betreffenden Normalortes.

Ehe ich die Rechnung weiter führte, suchte ich mir Aufklärung zu verschaffen, ob die vorstehend angeführten Differentialquotienten völlig richtig erhalten wurden. Zu diesem Zwecke

wurden dieselben Orte zunächst mit willkürlich stark abgeänderten Elementen direct berechnet und anderseits die durch die Veränderung der Elemente entstehende Veränderung in der Darstellung der Orte auf differentiellem Wege ermittelt. Indem ich annahm

$$\begin{aligned} \partial L &= -100'' \\ \sin i\partial\Omega &= +100 \\ \partial\Psi &= +100 \\ \partial\mu &= +\ 1 \\ \partial i &= +100 \\ \partial\Phi &= +100, \end{aligned}$$

fanden sich die in den Orten hervortretenden Änderungen

Normal-ort	durch directe Rechnung		durch die Differentialf.		Diff.	
	$d\lambda\cos\beta$	$d\beta$	$d\lambda\cos\beta$	$d\beta$	$d\lambda\cos\beta$	$d\beta$
I	—31'9	+212'2	—32·0	+211·1	+0'1	+1'1
II	—35·5	+211·5	—36·1	+210·4	+0·6	+1·1
III	—53·2	+192·9	—53·8	+191·8	+0·5	+1·1
IV	—64·2	+149·3	—64·2	+148·1	0·0	+1·2,

welche gegenseitige Übereinstimmung die Richtigkeit der angesetzten Differentialquotienten verbürgt.

Führt man zur Auflösung der obigen Bedingungsgleichungen übergehend, in dieselben als neue Unbekannte ein

$$\begin{aligned} x &= 0{\cdot}36387\,\partial L \\ y &= 0{\cdot}29551\,\sin i\partial\Omega \\ z &= 0{\cdot}36647\,\partial\Psi \\ u &= 1{\cdot}57585\,\partial\mu \\ v &= 9{\cdot}57282\,\partial i \\ w &= 0{\cdot}56985\,\partial\Phi \end{aligned}$$

und nimmt als Fehlereinheit

$$\nu = 7''07,$$

so erhält man für die Bestimmungsgleichungen die Ausdrücke

$$\begin{aligned} +3{\cdot}66210\,x - 0{\cdot}16370\,y - 3{\cdot}65640\,z + 3{\cdot}38860\,u + 0{\cdot}01450\,v + 3{\cdot}67080\,w &= +\ 0{\cdot}15190 \\ +3{\cdot}68768\,y + 0{\cdot}00736\,z - 0{\cdot}10393\,u - 0{\cdot}36625\,v + 0{\cdot}01029\,w &= -\ 0{\cdot}47491 \\ +0{\cdot}00542\,x + 0{\cdot}00142\,u - 0{\cdot}03919\,v + 0{\cdot}00137\,w &= +\ 0{\cdot}01881 \\ +0{\cdot}13680\,u + 0{\cdot}38482\,v - 0{\cdot}00489\,w &= +\ 0{\cdot}09723 \\ +0{\cdot}08702\,v - 0{\cdot}00017\,w &= -\ 0{\cdot}18831 \\ -0{\cdot}00052\,w &= +\ 0{\cdot}00018. \end{aligned}$$

Wie die letzte Gleichung zeigt, gestatten die Eliminationsgleichungen keinen sicheren Schluss auf die Unbekannte w, da der letzte Coëfficient derselben der Theorie widersprechend als eine negative Grösse gefunden wurde. Dass diese Abweichung der unvermeidlichen Unsicherheit in die Rechnung und nicht etwa einem Rechenfehler zur Last fällt, ersieht man sofort aus den Coëfficienten der Normalgleichungen. Es fanden sich nämlich, um nur die hier in Frage kommenden herauszugreifen,

$$[aa] = +3\cdot6621 \quad [af] = +3\cdot6708 \quad [ff] = +3\cdot6795,$$

deren Richtigkeit durch die Übereinstimmung der Summenwerthe gesichert ist; daraus ergibt sich als die für die letzte Eliminationsgleichung massgebende Grösse

$$[ff_1] = [ff] - \frac{[af]}{[aa]}[af] = 0\cdot0000$$

ein Werth, der nothwendigerweise das Negativwerden von $[ff_5]$ nach sich zieht.

Stellt man daher, um w einigermassen sicher zu erhalten, sämmtliche Unbekannten als Functionen von w dar, so findet sich

$$\begin{aligned} x &= 1_n34163 + 0_n10404\, w \\ y &= 9_n09720 + 7_n13205\, w \\ z &= 1_n18482 + 9_n38812\, w \\ u &= 0.86120 \mp 8.41786\, w \\ v &= 0_n36789 + 7.32347\, w. \end{aligned}$$

Aus der Substitution dieser Werthe in die ursprünglichen Bedingungsgleichungen folgen als Bedingsgleichungen für w

$$\begin{aligned} -0\cdot62344 &= +0\cdot00205\, w \\ +0\cdot67630 &= -0\cdot00006\, w \\ -0\cdot08579 &= -0\cdot00453\, w \\ +0\cdot03437 &= +0\cdot00266\, w \\ +0\cdot01737 &= +0\cdot00047\, w \\ +0\cdot03107 &= -0\cdot00002\, w \\ -0\cdot08884 &= -0\cdot00121\, w \\ +0\cdot04494 &= +0\cdot00065\, w. \end{aligned}$$

Die Summe der Fehlerquadrate für $w = 0$ ergibt sich zu $[nn_5] = +0{\cdot}9014$, während die Bedingsgleichungen für w für dieselbe ergeben $[nn_5] = +0{\cdot}8659$, welche Abweichung in der Unsicherheit der Rechnung begründet ist. Macht man die letztangeführten Gleichungen durch Einführung von

$$w' = [7{\cdot}65610]\, w$$

homogen, so ergibt sich als wahrscheinlichster Werth

$$\log w' = 8{,}96743 \quad \text{und daraus} \quad \log w = 1{,}31133.$$

Mit Hilfe dieses Werthes von w ergeben sich nun unter Berücksichtigung der Homogenitätsfactoren und der angenommenen Fehlereinheit für die Elementencorrectionen die Werthe:

$$\begin{aligned}
\partial L &= +12'431 && -2{\cdot}0418\ \sigma'' \\
\sin i\partial\Omega &= -\ 0{\cdot}348 && -0{\cdot}0026\ \sigma \\
\partial\Psi &= -31{\cdot}315 && -0{\cdot}3904\ \sigma \\
\partial\mu &= +\ 1{\cdot}2632 && +0{\cdot}00258\ \sigma \\
\partial i &= -44{\cdot}921 && +0{\cdot}0209\ \sigma \\
\partial\Phi &= -38{\cdot}985 && +1{\cdot}0000\ \sigma,
\end{aligned}$$

wo σ die Unsicherheit in der Bestimmung von $\partial\Phi$ bedeutet. Für $\sigma = 0$ erhält man das wahrscheinlichste System der Correctionsgrössen. Bringt man dieselben, nachdem die in Φ und Ψ ermittelten Änderungen in solche von φ und π umgesetzt wurden, an die dieser Ausgleichung zu Grunde gelegten Elemente an, so findet man schliesslich als die wahrscheinlichsten Elemente

(524) **Augusta.**

Epoche: 1886 April 2.5 mittl. Berl. Zeit.

$$\left.\begin{aligned}
L &= 213^\circ\ 8'\ 22'0 \\
M &= 314\ 48\ 44{\cdot}9 \\
\omega &= 230\ 6\ 59{\cdot}0 \\
\Omega &= 28\ 12\ 38{\cdot}1 \\
i &= 4\ 36\ 34{\cdot}1
\end{aligned}\right\} \text{mittlere Ekliptik 1890.0}$$

$$\begin{aligned}
\varphi &= 6\ 39\ 53{\cdot}7 \\
\mu &= 1086'2032 \\
\log a &= 0{\cdot}342730
\end{aligned}$$

und die Darstellung der Orte sowohl nach directer siebenstelliger Rechnung, als auch nach den Differentialformeln:

1886		Direct $d\lambda$	Direct $d\beta$	Differentiell $d\lambda$	Differentiell $d\beta$
April	2·5	−4′12	+0′21	−4′11	+0′18
„	6·5	+4·86	+0·22	+4·77	+0·22
„	27·5	−1·36	−0·81	−1·27	−0·80
Mai	21·4	+0·59	+0·39	+0·60	+0·41.

Während nach der ersten Ausgleichung die Summe der Fehlerquadrate in Einheiten der Bogensecunde 77·11 betrug, ist dieselbe in Folge der zweiten auf 43·28 herabgegangen. Die zuletzt angeführten Elemente müssen als die vorläufig besten angesehen werden, obwohl die Darstellung der Normalorte eine nicht ganz befriedigende ist.

Bestimmt man aus den vorhandenen Grössenschätzungen das die Oppositionsgrösse bestimmende Element g, so findet sich

		geschätzte Grösse	g
1886 März	31	13·5	11·8
April	2	13·5	11·8
„	2	13·3	11·6
„	4	13·2	11·5
„	7	13·2	11·6
„	22	13·0	11·4,

im Mittel also $g = 11·6$, woraus als mittlere Oppositionsgrösse $m_0 = 13·7$ sich ergibt.

Bei der nun folgenden für 1887 geltenden Oppositionsephemeride wurde von einer Störungsrechnung Umgang genommen. Zum Zwecke einer leichteren Auffindung des Planeten mag erwähnt werden, dass

1887 October	4	$\Delta\alpha = +1^m$	entspricht $\Delta\delta =$	$+4'7$
	16	+1		4·9
	28	+1		5·2
Novemb.	19	+1		5·5
	21	+1		5·9

Ephemeride für die Opposition.

12^h mittl. Berl. Zeit		α app.	δ app.	log ρ	Aberrzt.
1887 October	4	$2^h 38^m 44^s 18$	$+15°41' 3''1$	0·157 527	$11^m 57^s$
	5	37 56·56	39 35·6	0·155 977	54
	6	37 7·43	38 0·6	0·154 489	51
	7	36 16·68	36 18·4	0·153 064	49
	8	35 24·42	34 29·0	0·151 704	47
	9	2 34 30·70	+15 32 32·5	0·150 412	11 45
	10	33 35·57	30 28·9	0·149 189	43
	11	32 39·11	28 18·3	0·148 037	41
	12	31 41·26	26 0·9	0·146 959	39
	13	30 42·24	23 36·9	0·145 955	37
	14	2 29 42·06	+15 21 6·6	0·145 028	11 36
	15	28 40·80	18 30·0	0·144 178	35
	16	27 38·53	15 47·4	0·143 408	34
	17	26 35·32	12 59·1	0·142 720	33
	18	25 31·27	10 5·3	0·142 114	32
	19	2 24 26·47	+15 7 6·3	0·141 590	11 31
	20	23 20·99	4 2·5	0·141 151	30
	21	22 14·93	15 0 54·0	0·140 798	29
	22	21 8·36	14 57 41·3	0·140 530	29
	23	20 1·38	54 24·6	0·140 348	29
	24	2 18 54·07	+14 51 4·3	0·140 253	11 29
	25	17 46·52	47 40·7	0·140 245	29
	26	16 38·82	44 14·3	0·140 325	29
	27	15 31·05	40 45 2	0·140 492	30
	28	14 23·30	37 14·0	0·140 748	30
	29	2 13 15·65	+14°33 40·8	0·141 090	$11^m 30^s$
	30	12 8·20	30 6·2	0·141 521	31
	31	11 1·02	26 30·5	0·142 038	32
November	1	9 54·20	22 54·0	0·142 641	33
	2	8 47·82	19 17·2	0·143 330	34
	3	2 7 41·96	+14 15 40·5	0·144 106	11 35
	4	6 36·70	12 4·2	0·144 965	36
	5	5 32·12	8 28·7	0·145 909	38
	6	4 28·30	4 54·3	0·146 936	39
	7	3 25·31	1 21·6	0·148 045	41

12h mittl. Berl. Zeit		α app.	δ app.	log ρ	Aberrzt.
November	8	2h 2m23s23	+13°57'50"9	0·149 235	11m43s
	9	1 22·12	54 22·4	0·150 505	45
	10	2 0 22·06	50 56·7	0·151 854	47
	11	1 59 23·13	47 34·1	0·153 281	49
	12	58 25·39	44 15·1	0·154 783	52
	13	1 57 28·91	+13 40 59·9	0·156 360	11 55
	14	56 33·75	37 48·9	0·158 009	57
	15	55 39·97	34 42·6	0·159 729	12 0
	16	54 47·63	31 41·2	0·161 518	3
	17	53 56·78	28 45·1	0·163 374	6
	18	1 53 7·44	+13 25 54·7	0·165 295	12 9
	19	52 19·69	23 10·2	0·167 279	12
	20	51 33·63	20 32·1	0·169 324	16
	21	50 49·24	18 0·5	0·171 429	20
November	22	50 6·47	15 35·6	0·173 594	23

Nach dieser Ephemeride tritt die Opposition in Rectascension am 29. October ein; die Oppositionsgrösse ist 14·2.

NACHTRAG.

Auf Wunsch des Herrn Professors Tietjen habe ich noch die Darstellung der einzelnen Beobachtungen durch die letzterhaltenen Elemente berechnet und setze das Resultat hier an.

1886			$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$
März	31.	Wien	—0^s·64	+2″·5
April	2.	Nizza	—0·53	+0·6
„	2.	Wien	—0·44	—1·8
„	2.	Rom	+0·41	+5·9
„	2.	Paris	—0·03	+0·7
April	3.	Nizza	+0·19	+2·0
„	4.	Paris	+0·64	—1·9
„	5.	Wien	+0·14	—0·8
„	7.	Wien	+0·14	—2·4
„	7.	Marseille	+0·83	—4·7
„	11.	Wien	—0·06	—1·2
April	22.	Wien	—0·37	+3·3
„	23.	Wien	—0·39	+2·5
Mai	7.	Wien	+0·46	—6·6
Mai	21.	Wien	+0·05	+0·1

Der Grund der grossen Abweichung der Marseiller Beobachtung und die Incongruenz der Darstellungen in Gruppe III dürfte in den angenommenen Orten der Vergleichsterne 4 und 6 zu suchen sein.

Studien zur Störungstheorie.

I. Abtheilung.

Von V. Láska.

Zur Berechnung der absoluten Störungen bei kleinen Planeten.

I.

Seien $x_1 y_1 z_1$ die rechtwinkligen Coordinaten eines Planeten von der Masse m, $x_1' y_1' z_1'$ jene eines anderen von der Masse m' bezogen auf den Sonnenschwerpunkt als Coordinatenanfang.

Seien ferner r und r' die Entfernungen der beiden Planeten vom Sonnenschwerpunkt, Δ die Entfernung der beiden Planeten von einander, H ihre heliocentrische Winkelentfernung, t die Zeit in mittleren Tagen, k die Gaus'sche Constante.

Setzt man noch

$$m_1 = 1+m$$

$$\Omega = \frac{m'}{m_1}\left\{\frac{1}{\Delta} - \frac{r}{r'^2}\cos H\right\}$$

So ist das zu behandelnde Problem niedergelegt in den Gleichungen

$$\begin{aligned}
\frac{d^2x_1}{dt^2} + k^2 m_1 \frac{x_1}{r^3} &= k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial x_1} \\
\frac{d^2y_1}{dt^2} + k^2 m_1 \frac{y_1}{r^3} &= k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial y_1} \qquad (1) \\
\frac{d^2z_1}{dt^2} + k^2 m_1 \frac{z_1}{r^3} &= k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial z_1}
\end{aligned}$$

Führen wir statt der auf feste Axen bezogenen Coordinaten $x_1 y_1 z_1$ andere auf bewegliche Axen bezogene[1]:

[1] Vergl. Hansen: Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten.

$$\begin{aligned} x_1 &= \alpha x+\beta y+\gamma z \\ y_1 &= \alpha_1 x+\beta_1 y+\gamma_1 z \\ z_1 &= \alpha_2 x+\beta_2 y+\gamma_2 z \end{aligned} \tag{2}$$

ein, wobei folgende Systeme erfüllt sein sollen, welche die Orthogonalität der Substitution ausdrücken:

$$\begin{aligned} \alpha^2+\beta^2+\gamma^2 &= 1 \\ \alpha_1^2+\beta_1^2+\gamma_1^2 &= 1 \\ \alpha_2^2+\beta_2^2+\gamma_2^2 &= 1 \\ \alpha\alpha_1+\beta\beta_1+\gamma\gamma_1 &= 0 \\ \alpha\alpha_2+\beta\beta_2+\gamma\gamma_2 &= 0 \\ \alpha_1\alpha_2+\beta_1\beta_2+\gamma_1\gamma_2 &= 0 \end{aligned} \tag{3}$$

sodann wird:

$$\begin{aligned} x\frac{d\alpha}{dt}+y\frac{d\beta}{dt}+z\frac{d\gamma}{dt} &= 0 \\ x\frac{d\alpha_1}{dt}+y\frac{d\beta_1}{dt}+z\frac{d\gamma_1}{dt} &= 0 \\ x\frac{d\alpha_2}{dt}+y\frac{d\beta_2}{dt}+z\frac{d\gamma_2}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{3'}$$

Diese Gleichungen geben nur zwei unabhängige Bedingungsgleichungen. Wir fügen daher noch zwei andere hinzu, von denen die eine eine Folge der anderen ist.

$$\begin{aligned} \beta\frac{d\alpha}{dt}+\beta_1\frac{d\alpha_1}{dt}+\beta_2\frac{d\alpha_2}{dt} &= 0 \\ \alpha\frac{d\beta}{dt}+\alpha_1\frac{d\beta_1}{dt}+\alpha_2\frac{d\beta_2}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{3''}$$

Erinnert man sich nun, dass:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Omega}{\partial x} &= \alpha\frac{\partial\Omega}{\partial x_1}+\alpha_1\frac{\partial\Omega}{\partial y_1}+\alpha_2\frac{\partial\Omega}{\partial z_1} \\ \frac{\partial\Omega}{\partial y} &= \beta\frac{\partial\Omega}{\partial x_1}+\beta_1\frac{\partial\Omega}{\partial y_1}+\beta_2\frac{\partial\Omega}{\partial z_1} \\ \frac{\partial\Omega}{\partial z} &= \gamma\frac{\partial\Omega}{\partial x_1}+\gamma_1\frac{\partial\Omega}{\partial y_1}+\gamma_2\frac{\partial z_1}{\partial\Omega} \end{aligned}$$

so sind die zu integrirenden Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + k^2m_1 \frac{x}{r^3} &= k^2m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial x} \\ \frac{d^2y}{dt^2} + k^2m_1 \frac{y}{r^3} &= k^2m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial y} \end{aligned} \tag{4}$$

Es verschwinden nämlich infolge der Gleichungen (3″) für jeden Werth von x und y die Coordinate z.

Führen wir nun die Polarcoordinaten ein, so dass

$$x = r\cos v \quad y = r\sin v$$

wird, so nehmen die Gleichungen (4) folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \frac{d^2r}{dt^2} - r\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \frac{k^2m_1}{r^2} &= k^2m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial r} \\ \frac{d}{dt}\left\{r^2 \frac{dv}{dt}\right\} &= k^2m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial v} \end{aligned} \tag{5}$$

Werden die Functionen ϑ_1 und ϑ_2 in geeigneter Weise bestimmt, so lässt sich das Integral der letzteren Gleichung schreiben, wie folgt:

$$r^2 \frac{dv}{dt} = c + k^2m_1\{\vartheta_1 + \Omega\vartheta_2\} \tag{6}$$

Um ϑ_1 und ϑ_2 zu bestimmen, differentiren wir diese Gleichung und bestimmen ϑ_1 und ϑ_2, so dass

$$\begin{aligned} \vartheta_2 \frac{dv}{dt} &= 1 \\ \frac{d\vartheta_1}{dt} + \Omega \frac{d\vartheta_2}{dt} + \vartheta_2 \left\{\frac{\partial \Omega}{\partial r}\frac{dr}{dt} + \frac{\partial \Omega}{\partial r'}\frac{dr'}{dt} + \frac{\partial \Omega}{\partial v'}\frac{dv'}{dt} + \frac{\partial \Omega}{\partial w}\frac{dw}{dt}\right\} \end{aligned} \tag{7}$$

wobei $r'v'w$ die Coordinaten des störenden Planeten sein sollen, die wir als bekannt annehmen. Würden wir die wahren Werthe von v und r kennen, so könnten wir ϑ_1 und ϑ_2 exact berechnen. Diese Functionen kommen aber mit der Masse des störenden Körpers multiplicirt vor, es genügt daher, sie entweder mit ungestörten oder noch besser mit intermediären Werthen von r und v zu rechnen.

Führen wir nun zwei neue Variable ein

$$\begin{aligned} r &= r_0 + \xi \\ \frac{dv}{dt} &= \frac{dv_0}{dt} + \eta \end{aligned} \tag{8}$$

wobei r_0 und v_0 die ungestörten (oder intermediären) Werthe von r und v sein sollen, sodann wird aus (6) unter Vernachlässigung der zweiten Potenzen von ξ und η

$$2\xi r_0 \frac{dv_0}{dt} + \eta r_0^2 = c + k^2 m_1 \{\vartheta_1 + \vartheta_2 \Omega\} - r_0^2 \frac{dv_0}{dt} \tag{9}$$

und sodann aus (5)

$$\begin{aligned} \frac{d^2\xi}{dt^2} - \xi \left\{ \left(\frac{dv_0}{dt}\right)^2 + 2\frac{k^2 m_1}{r_0^3} - 4\frac{1}{r_0}\left(\frac{dv_0}{dt}\right)^2 \right\} = \\ - \frac{d^2 r_0}{dt^2} + 2 . \frac{c + k^2 m_1 \{\vartheta_1 + \vartheta_2 \Omega\} - r_0^2 \frac{dv_0}{dt}}{r_0^2} \left(\frac{dv_0}{dt}\right) + \\ k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial v} - \frac{k m_1}{r_0^2} + r_0 \left(\frac{dv_0}{dt}\right)^2 \end{aligned} \tag{9'}$$

Das ganze Problem reducirt sich hiemit auf die Integration dieser Gleichung.

II.

Wir betrachten noch einmal die Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d^2 r}{dt^2} - r\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \frac{k^2 m_1}{r^2} &= k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial r} \\ \frac{d}{dt}\left\{ r^2 \frac{dv}{dt} \right\} &= k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial v} \end{aligned} \tag{10}$$

und setzen

$$r^2 \frac{dv}{dt} = g\sqrt{1+\eta} \tag{11}$$

wobei g eine Constante, η dagegen eine Veränderliche sein soll.

Wir erhalten

$$\frac{d}{dt}\{\sqrt{1+\eta}\} = \frac{k^2 m_1}{g} \frac{\partial \Omega}{\partial v}$$

oder da

$$\frac{dt}{dv} = \frac{r^2}{g\sqrt{1+\eta}}$$

$$\frac{d}{dv}(1+\eta) = 2\frac{k^2 m_1}{g^2} r^2 \frac{\partial \Omega}{\partial v} \tag{12}$$

Führen wir nun eine neue Variable τ so ein, dass

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\sqrt{1+\eta}}{r^{3/2}} \tag{13}$$

oder

$$\frac{d\tau}{dv} = \frac{1}{g}.\sqrt{r} \tag{14}$$

so folgt:

$$\frac{d^2 r}{d\tau^2} + r\frac{k^2 m_1}{1+\eta} = g^2 + \frac{k^2 m_1}{1+\eta} r^3 \frac{\partial \Omega}{\partial r} \tag{15}$$

Um eine Beziehung zwischen τ und v zu erhalten, die für innere Zwecke vollkommen hinreichend ist, nehmen wir

$$r = \frac{p}{1-e\cos v}$$

Sodann wird

$$\tau - \tau_0 = \frac{\sqrt{p}}{g}\int \frac{dv}{\sqrt{1-e\cos v}}$$

Führt man eine neue Variable w so ein, dass

$$\operatorname{tang}\frac{w}{2} = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}}\operatorname{tang}\frac{v}{2}$$

so wird

$$\int \frac{dv}{\sqrt{1-e\cos v}} = \frac{1}{\sqrt{1+e}}\int \frac{dw}{\sqrt{1-\frac{2e}{1+e}\sin^2 w}}$$

und demnach

$$\tau - \tau_0 = \frac{1}{g}\sqrt{\frac{p}{1+e}}\int \frac{dw}{\sqrt{1-\frac{2e}{1+e}\sin^2 w}}$$

sodann ist

$$w = am\sqrt{\frac{1+e}{p}}.g(\tau-\tau_0)$$

und wir erhalten

$$\operatorname{tang}\frac{v}{2} = \sqrt{\frac{1-e}{1+e}} \cdot \sqrt{\frac{1-\cos am\sqrt{\frac{1+e}{p}}\,g(\tau-\tau_0)}{1+\cos am\sqrt{\frac{1+e}{p}}\,g(\tau-\tau_0)}} \tag{16}$$

Daraus ergeben sich die Werthe

$$\sin v = \sqrt{1-e^2}\,\frac{\sin am\sqrt{\frac{1+e}{p}}\,g(\tau-\tau_0)}{1+e\cos am\sqrt{\frac{1+e}{p}}\,g(\tau-\tau_0)} \tag{17}$$

$$\cos v = \frac{e+\cos am\sqrt{\frac{1+e}{p}}\,g(\tau-\tau_0)}{1+e\cos am\sqrt{\frac{1+e}{p}}\,g(\tau-\tau_0)} \tag{18}$$

Wir sind demnach im Stande, die Werthe von v durch jene von τ darzustellen.

Setzen wir

$$r^2\frac{\partial\Omega}{\partial v} = F'(v)$$

so können wir hinreichend genau setzen

$$F(v) = -\alpha\sin^2(\lambda v - L)\ ^1$$

wobei α, λ, L, constante Grössen darstellen. Damit wird nun

$$1+\eta = C+2\frac{k^2m_1}{g^2}F(v)$$

Strengere und für jede Rechnung mehr als hinreichende Glieder erhält man, indem man

$$r^2\frac{\partial\Omega}{\partial v}$$

---

[1] Vergl. Gyldén: Intermediära banor, som vid en gifven tidpunkt ansluta sig till de verkliga med en kontakt af tredje ordningen p. 33 [Översigt of kongl. Vetenskaps-Akad. Förh. 1885, No. 6. Stockholm].

als alleinige Function von v darstellt[1], es wird sodann

$$1+\eta = C+2\frac{k^2m_1}{g^2}\int r^2\frac{\partial\Omega}{\partial v}\,dv$$

Vermittelst der Formeln (16), (17), (18) kann man hierauf

$$\frac{1}{1+\eta} = A_0+A_1\sin am(\alpha\tau+\beta)+\rho.$$

bilden, womit die Gleichung (15) in folgende übergeht:

$$\frac{d^2r}{d\tau^2}+k^2m_1r\{A_0+A_1\sin am(\alpha\tau+\beta)\} = \\ = g^2+\frac{k^2m_1}{1+\eta}r^3\frac{\partial\Omega}{\partial r}-k^2m_1r\rho \qquad (19)$$

Die Integration dieser Gleichung findet sich vielfach in den Schriften des Herrn Prof. Gyldén.

Benützt man die so entwickelte Bahn als intermediäre, so lässt sich die Gleichung (9′) auf eben diese Form bringen.

Die Gleichungen des II. Abschnittes liefern also die intermediäre Bahn, die Gleichungen (9) und (9′) die Störungen und die Gleichungen (8) die Coordinatenwerthe.

Damit haben wir die allgemeinen Principien der Methode gegeben. Die speciellen Ausführungen gedenken wir in Verbindung mit einer Anwendung zu geben.

Zur Theorie der intermediären Kometenbahnen in der Nähe eines störenden Körpers.

I.

In der Theorie der Kometenbewegung macht sich ein Umstand geltend, der dieselbe zu der allerschwierigsten der Störungstheorie macht. Aus der Mechanik weiss man nämlich, dass, wenn zwei Anziehungscentra nicht fest sind, sondern eine von dem übrigen System unabhängige Bewegung besitzen, dass dann das Princip der lebendigen Kraft aufhört zu bestehen. Denn

[1] Eine solche Darstellung gibt beispielsweise P. Harzer in seinen „Untersuchungen über einen speciellen Fall des Problems der drei Körper: Mém. Pétersb. Tom. XXXIV, Nr. 12, S. 41—46, 1886.

dieses beruht ja darauf, dass für die Entfernung r eines Punktes xyz von einem Centrum abc die Differentialgleichung

$$dz = \frac{x-a}{r}dx + \frac{y-b}{r}dy + \frac{z-c}{r}dz$$

bestehe. Hier sind a, b, c veränderlich. Betrachten wir beispielsweise die Atraction eines Kometen, durch Sonne und Jupiter, so haben wir einen solchen Fall vor uns. Ebenso wenig gilt hier das Flächenprincip und man hat überhaupt kein Princip, welches ein Integral liefern würde.

In einem speciellen Falle hat Jacobi ein Integral zu finden gelehrt, nämlich in dem, in welchem die beiden Anziehungscentra mit gleicher Winkelgeschwindigkeit sich in Kreisen um dieselbe Axe bewegen. Dies ist nun thatsächlich in dem oben angeführten Falle nahezu der Fall, indem sich Sonne und Jupiter in fast kreisförmigen Bahnen um ihren gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Beim Merkur dagegen ist dies wegen der grossen Excentricität seiner Bahn nicht mehr der Fall.

Diese Schwierigkeiten zu beheben oder doch zu mindern, ist bisher nur wenig gelungen. Der erfolgreichste Versuch in dieser Beziehung rührt von Prof. Gyldén her und besteht in der Einführung einer intermediären Bahn. Unter einer intermediären wird eine solche Bahn verstanden, die sich der wahren so anschliesst, dass die Störungen zu jeder Zeit klein bleiben. Eine Kepler'sche Ellipse kann für eine geringe Anzahl von Umläufen als eine intermediäre Bahn betrachtet werden; ist die Anzahl der Umläufe gross, so muss schon die Bewegung der Apsiden berücksichtigt werden. Eine solche Bahn z. B. für kleine Excentricitäten Thiele in den „Astronomischen Nachrichten Nr. 2429" gegeben. Das Kometenproblem, welches auch die folgende Abhandlung behandelt, hat Gyldén zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht in einer Abhandlung, welche am 29. Mai 1884 in der Petersburger Akademie vorgelesen wurde. Es dürfte nicht ganz uninteressant sein, das Studium dieser Abhandlung mit dem der vorliegenden zu verbinden.

Seien xyz die Coordinaten des Kometen, bezogen auf den Sonnenmittelpunkt, x_1, y_1, z_1 jene des störenden Planeten mit der Masse μ, k die Atractionsconstante und wird

$$r_1 = \sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}$$
$$\Delta = \sqrt{(x-x_1)^2+(y-y_1)^2+(z-z_1)^2}$$
$$\rho = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

gesetzt, so lauten die zu integrirenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d^2x}{dt^2} + k^2\frac{x}{\rho^3} &= \mu k^2\left\{\frac{x_1-x}{\Delta^3} - \frac{x_1}{r_1^3}\right\}\\
\frac{d^2y}{dt^2} + k^2\frac{y}{\rho^3} &= \mu k^2\left\{\frac{y_1-y}{\Delta^3} - \frac{y_1}{r_1^3}\right\}\\
\frac{d^2z}{dt^2} + k^2\frac{z}{\rho^3} &= \mu k^2\left\{\frac{z_1-z}{\Delta^3} - \frac{z_1}{r_1^3}\right\}
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d^2x_1}{dt^2} + (1+\mu)k^2\frac{x_1}{r_1^3} &= 0\\
\frac{d^2y_1}{dt^2} + (1+\mu)k^2\frac{y_1}{r_1^3} &= 0\\
\frac{d^2z_1}{dt^2} + (1+\mu)k^2\frac{z_1}{r_1^3} &= 0
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Aus dem System (2) ergibt sich:

$$-\mu k^2\frac{x_1}{r_1^3} = \frac{d^2x_1}{dt^2} + k^2\frac{x_1}{r_1^3}$$
$$-\mu k^2\frac{y_1}{r_1^3} = \frac{d^2y_1}{dt^2} + k^2\frac{y_1}{r_1^3}$$
$$-\mu k^2\frac{z_1}{r_1^3} = \frac{d^2z_1}{dt^2} + k^2\frac{z_1}{r_1^3}$$

Setzt man die so gewonnenen Gleichungen in das System (1) ein, so folgt:

$$\frac{d^2}{dt^2}\{x-x_1\} + \mu k^2\frac{x-x_1}{\Delta^3} = k^2\left\{\frac{x_1}{r_1^3} - \frac{x}{\rho^3}\right\}$$
$$\frac{d^2}{dt^2}\{y-y_1\} + \mu k^2\frac{y-y_1}{\Delta^3} = k^2\left\{\frac{y_1}{r_1^3} - \frac{y}{\rho^3}\right\}$$
$$\frac{d^2}{dt^2}\{z-z_1\} + \mu k^2\frac{z-z_1}{\Delta^3} = k^2\left\{\frac{z_1}{r^3} = \frac{z}{\rho^3}\right\}$$

Wird nun

$$x-x_1=\xi \quad y-y_1=\eta \quad z-z_1=\zeta$$

$$\frac{x_1}{r_1^3}-\frac{x}{\rho^3}=\sigma_1 \quad \frac{y_1}{r_1^3}-\frac{y}{\rho^3}=\sigma_2 \quad \frac{z_1}{r_1^3}-\frac{z}{\rho^3}=\sigma_3$$

gesetzt, wodurch

$$\Delta=\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$$

wird, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2}+\mu k^2\frac{\xi}{\Delta^3}=k^2\sigma_1$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2}+\mu k^2\frac{\eta}{\Delta^3}=k^2\sigma_2$$

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2}+\mu k^2\frac{\zeta}{\Delta^3}=k^2\sigma_3$$

Es ist aber

$$\sigma_1=\frac{x_1}{r_1^3}-\frac{x_1+\xi}{\rho^3}=\frac{x_1}{r_1^3}\left\{1-\left(1+\frac{\xi}{x_1}\right)\left(\frac{r_1}{\rho}\right)^3\right\}$$

$$\sigma_2=\frac{y_1}{r_1^3}-\frac{y_1+\eta}{\rho^3}=\frac{y_1}{r_1^3}\left\{1-\left(1+\frac{\eta}{y_1}\right)\left(\frac{r_1}{\rho}\right)^3\right\}$$

$$\sigma_3=\frac{z_1}{r_1^3}-\frac{z_1-\zeta}{\rho^3}=\frac{z_1}{r_1^3}\left\{1-\left(1+\frac{\zeta}{z_1}\right)\left(\frac{r_1}{\rho}\right)^3\right\}$$

Setzt man

$$\left(\frac{r_1}{\rho}\right)=(1-\psi)=\left(1-\frac{\rho-r_1}{\rho}\right)$$

so wird

$$1-\left(1+\frac{\xi}{x_1}\right)\left(\frac{r_1}{\rho}\right)^3=\left(3\psi-\frac{\xi}{x_1}\right)-3\psi\left(\psi-\frac{\xi}{x_1}\right)+\psi^2\left(\psi-3\frac{\xi}{x_1}\right)+\psi^3\frac{\xi}{x_1}$$

$$1-\left(1+\frac{\eta}{y_1}\right)\left(\frac{r_1}{\rho}\right)^3=\left(3\psi-\frac{\eta}{y_1}\right)-3\psi\left(\psi-\frac{\eta}{y_1}\right)+\psi^2\left(\psi-3\frac{\eta}{y_1}\right)+\psi^3\frac{\eta}{y_1}$$

$$1-\left(1+\frac{\zeta}{z_1}\right)\left(\frac{r_1}{\rho}\right)^3=\left(3\psi-\frac{\zeta}{z_1}\right)-3\psi\left(\psi-\frac{\zeta}{z_1}\right)+\psi^2\left(\psi-3\frac{\zeta}{z_1}\right)+\psi^3\frac{\zeta}{z_1}$$

Denkt man sich ψ nach $\xi\eta\zeta$ entwickelt, so sind die ersten Glieder

$$\psi = \xi\frac{x_1}{r_1^2} + \eta\frac{y_1}{r_1^2} + \zeta\frac{z_1}{r_1^2} + \ldots$$

Fasst man demnach die Glieder von der Ordnung

$$\frac{\xi^2}{r_1^7} \quad \frac{\eta^2}{r_1^7} \quad \frac{\zeta^2}{r_1^7}$$

in σ' zusammen, so wird

$$\sigma_1 = \frac{x_1}{r_1^3}\left\{3\psi(1-\psi) - \frac{\xi}{x_1}\right\} + \sigma_1'$$

$$\sigma_2 = \frac{y_1}{r_1^3}\left\{3\psi(1-\psi) - \frac{\eta}{y_1}\right\} + \sigma_2'$$

$$\sigma_3 = \frac{z_1}{r_1^3}\left\{3\psi(1-\psi) - \frac{\zeta}{z_1}\right\} + \sigma_3'$$

Unsere Fundamentalgleichungen gewinnen unter dieser Voraussetzung folgende elegante Gestalt:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\xi = 3k^2\frac{x_1}{r_1^3}\psi(1-\psi) + k^2 l_1$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\eta = 3k^2\frac{y_1}{r_1^3}\psi(1-\psi) + k^2 l_2$$

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\zeta = 3k^2\frac{z_1}{r_1^3}\psi(1-\psi) + k^2 l_3$$

Linkerhand ist r_1 constant zu setzen, weil der Komet nie lange in der Nähe des störenden Körpers verweilt. Je näher nun der Komet an den störenden Körper kommt, desto anwendbarer werden unsere Gleichungen.

Nehmen wir rechterhand ψ als bekannt an, indem wir in

$$\psi = \frac{\rho - r_1}{\rho}$$

ρ zunächst ungestört nehmen. (Wir werden im II. Abschnitte zeigen, wie man durch Einführung einer anderen intermediären Bahn die Grösse ψ sehr genau erhalten kann.

Sei nun

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2\xi_0}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta_0^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\xi_0 = 0 \\ \frac{d^2\eta_0}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta_0^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\eta_0 = 0 \\ \frac{d^2\zeta_0}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta_0^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\zeta_0 = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

wobei

$$\Delta_0 = \sqrt{\xi_0^2+\eta_0^2+\zeta_0^2}$$

so wird:

$$\xi = \xi_0\left\{c_1' + \int\left\{\frac{c_1}{\xi_0^2} + \frac{k^2}{\xi_0^2}\int\xi_0\left\{3\frac{x_1}{r_1^3}\psi(1-\psi)+l_1\right\}dt\right\}dt\right\}$$

$$\eta = \eta_0\left\{c_2' + \int\left\{\frac{c_2}{\eta_0^2} + \frac{k^2}{\eta_0^2}\int\eta_0\left\{3\frac{y_1}{r_1^3}\psi(1-\psi)+l_2\right\}dt\right\}dt\right\}$$

$$\zeta = \zeta_0\left\{c_3' + \int\left\{\frac{c_3}{\zeta_0^2} + \frac{k^2}{\zeta_0^2}\int\zeta_0\left\{3\frac{z_1}{r_1^3}\psi(1-\psi)+l_3\right\}dt\right\}dt\right\}$$

Wir übergehen nun zur Integration des Systems (3).

Die zu integrirenden Gleichungen lauten mit Unterdrückung der Indices

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2\xi}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\xi = 0 \\ \frac{d^2\eta}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\eta = 0 \\ \frac{d^2\zeta}{dt^2} + k^2\left\{\frac{\mu}{\Delta^3} + \frac{1}{r_1^3}\right\}\zeta = 0 \end{aligned}\right\}$$

μ und r_1 sind constante Grössen. Aus diesen Gleichungen ergibt sich sofort:

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2 = k^2\left\{\frac{2\mu}{\Delta} - \frac{1}{r_1^3}\Delta^2 - c_1\right\}$$

wobei c_1 die Integrationsconstante ist.

Wir haben ferner:

$$\xi\frac{d\eta}{dt} - \eta\frac{d\xi}{dt} = c_{11}$$

$$\xi\frac{d\zeta}{dt}-\zeta\frac{d\xi}{dt}=c_{22}$$

$$\eta\frac{d\zeta}{dt}-\zeta\frac{d\eta}{dt}=c_{33}$$

Sei nun

$$c_{11}^2+c_{22}^2+c_{33}^2=c_0^2$$

Quadriren wir die letzten Gleichungen und addiren sie, so folgt

$$(\xi^2+\eta^2)\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2+(\xi^2+\zeta^2)\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2+(\eta^2+\zeta^2)\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2$$
$$=c_0^2+2\xi\eta\frac{d\xi}{dt}\cdot\frac{d\eta}{dt}+2\xi\zeta\frac{d\xi}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}+2\eta\zeta\frac{d\eta}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}$$

Ferner ist identisch

$$\xi^2\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2+\eta^2\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2+\xi^2\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2$$
$$=\left(\frac{d\Delta^2}{dt}\right)^2-2\xi\eta\frac{d\xi}{dt}\cdot\frac{d\eta}{dt}-2\xi\zeta\frac{d\xi}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}-2\eta\zeta\frac{d\eta}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}$$

Addirt man die beiden letzten Gleichungen, so folgt

$$\Delta^2\left\{\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2+\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2+\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2\right\}=c_0^2+\left(\frac{d\Delta^2}{dt}\right)^2$$

Wir fanden aber

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2+\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2+\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2=k^2\left\{\frac{2\mu}{\Delta}-\frac{1}{r_1^3}\Delta^2-c_1\right\}$$

demnach wird

$$k^2\Delta^2\left\{\frac{2\mu}{\Delta}-\frac{\Delta^3}{r_1^3}-c_1\right\}=c_0^2+\left(\frac{d\Delta^2}{dt}\right)^2$$

Diese Gleichung lässt sich auch schreiben:

$$\left(\frac{d\Delta^2}{dt}\right)^2=-c_0^2+2k^2\mu\Delta+c_1k^2\Delta^2-\frac{k^2}{r_1^3}\Delta^4$$

oder auch

$$\frac{2\Delta d\Delta}{\sqrt{-c_0^2r_1^3+2k^2\mu r^3\Delta+k^2c_1r^3\Delta^2-k^2\Delta^4}}=\frac{dt}{\sqrt{r_1^3}}$$

Führt man nun eine neue Variable ein, so dass

$$dt = \Delta du$$

so folgt

$$\frac{d\Delta}{\sqrt{-c_0^2 r_1^3 + 2k^2\mu r^3 + k^2 c_1 r^3\Delta^2 - k^2\Delta^4}} = \frac{du}{2\sqrt{r_1^3}}$$

Diese Gleichung liefert Δ als eine rationale Verbindung elliptischer Functionen. In Bezug auf die Realität der Wurzeln der Gleichung

$$-c_0^2 r_1^3 + 2k^2\mu r_1^3\Delta + k^2 c_1 r^3\Delta^2 - k^2\Delta^4 = 0$$

verweise ich auf die Nr. 2445—2446 der „Astronomischen Nachrichten". Diese Gleichung kann entweder vier reelle, oder zwei reelle und zwei imaginäre Wurzeln haben. Der erstere Fall wird häufiger eintreten, wenn der Komet von der Sonne entfernter ist als der Planet, der andere, wenn das Umgekehrte stattfindet.

Wir erhalten also entweder

$$\Delta = \frac{p + q\cos amu}{1 + r\cos amu}$$

oder im ersten Falle

$$\Delta = \frac{p + q\sin amu}{1 + r\cos amu}$$

Diese Gleichung findet sich auch bei Gyldén (l. c. S. 14, Gleichung (4).

Um nun die Werthe

$$\xi \quad \eta \quad \zeta$$

zu erhalten, setzen wir

$$\xi = \Delta\cos\vartheta\cos\theta$$
$$\eta = \Delta\sin\vartheta\cos\theta$$
$$\zeta = \Delta\sin\theta$$

und erhalten aus (4) das leicht integrable System

$$\cos^2\theta\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{c_4}{\Delta^2}$$

$$\sin\vartheta\cos\theta\sin\theta\frac{d\vartheta}{dt}+\cos\vartheta\frac{d\theta}{dt}=\frac{c_{22}}{\Delta^2}$$

$$\cos\vartheta\sin\theta\cos\theta\frac{d\vartheta}{dt}-\sin\vartheta\frac{d\theta}{dt}=-\frac{c_{32}}{\Delta^2}$$

Damit sind $\xi\eta\zeta$ gegeben.

Wir geben noch die Entwicklung eines Integrals, welches hier vielfache Anwendung findet:

Sei

$$J=\int\frac{1+\alpha\cos amu}{\beta+\gamma\cos amu}$$

wobei $\alpha\beta\gamma$ beliebige Zahlen sein sollen.

Schreibt man

$$J=\int\left\{\frac{\alpha}{\gamma}+\left[\frac{1+\alpha\cos amu}{\beta+\gamma\cos amu}-\frac{\alpha}{\gamma}\right]\right\}du$$

so folgt:

$$J=\frac{\alpha}{\gamma}u+\left(1-\frac{\beta}{\gamma}\alpha\right)\int\frac{du}{\beta+\gamma\cos amu}$$

Sei nun

$$u=\int_0^\varphi\frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}$$

so wird

$$J=\frac{\alpha}{\gamma}u+\left(1-\frac{\beta}{\gamma}\alpha\right)\int\frac{d\varphi}{(\beta+\gamma\cos\varphi)\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}$$

Man hat aber

$$\int\frac{d\varphi}{(\beta+\gamma\cos\varphi)\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}=\int\frac{(\beta-\gamma\cos\varphi)d\varphi}{(\beta^2-\gamma^2\cos^2\varphi)\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}$$

woraus sofort

$$\int\frac{d\varphi}{(\beta+\gamma\cos\varphi)\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}=$$

$$=\frac{\beta}{\beta^2-\gamma^2}\Pi\left(\varphi\,\frac{\gamma^2}{\beta^2-\gamma^2}\right)-\frac{k}{\gamma}\,\mathrm{M}\,\operatorname{arc\,tg}\,\mathrm{N}\,\frac{\Delta\varphi}{\sin\varphi}$$

folgt, wobei, wenn k_1 den complementären Modul bezeichnet

$$\mathrm{M}=\frac{\gamma^2}{k}\frac{1}{\sqrt{\beta^2-\gamma^2}\sqrt{k_1^2\gamma^2+k^2\beta^2}}$$

$$N = k \frac{\sqrt{\beta^2 - \gamma^2}}{\sqrt{k_1^2 \gamma^2 + k^2 \beta^2}}$$

gesetzt wurde. Erinnert man sich an die Formel

$$\Pi(\varphi, a) = \varphi Z(a) + \frac{1}{2} \log \frac{\Theta(\varphi - a)}{\Theta(\varphi + a)}$$

und setzt

$$a = \frac{\gamma^2}{\beta^2 - \gamma^2}$$

$$b = \frac{\beta}{\beta^2 - \gamma^2}$$

$$c = 1 - \frac{\beta}{\gamma} \alpha$$

so folgt

$$J = \frac{\alpha}{\gamma} u + bc\varphi Z(a) - \frac{\kappa}{\gamma} M \operatorname{arc\,tg} N \frac{\Delta\varphi}{\sin\varphi} + \frac{bc}{2} \log \frac{\Theta(\varphi - a)}{\Theta(\varphi + a)}$$

Ebenso hat man zu verfahren, wenn an die Stelle von $\cos am u \sin am u$ tritt. Mit Hilfe dieses Integrals bekommen wir wegen

$$\Delta = \frac{p + q \cos am u}{1 + r \cos am u}$$

zunächst

$$t - t_0 = \int \frac{p + q \cos am u}{1 + r \cos am u} du$$

Das System (5) kann wegen

$$dt = \Delta du$$

auch geschrieben werden, wie folgt:

$$\cos^2\vartheta \frac{d\Im}{du} = \frac{c_{11}}{\Delta}$$

$$\sin\Im \cos\vartheta \sin\vartheta \frac{d\Im}{du} + \cos\Im \frac{d\vartheta}{du} = \frac{c_{22}}{\Delta}$$

$$\cos\Im \cos\vartheta \sin\vartheta \frac{d\Im}{du} - \sin\Im \frac{d\vartheta}{du} = -\frac{c_{33}}{\Delta}$$

XVIII. SITZUNG VOM 14. JULI 1887.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt die 35. Lieferung (13 Blätter) der neuen Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie (1 : 75000).

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet folgende drei Abhandlungen:

1. „Über eine reelle Determinante".
2. „Über die binären quadratischen Formen".
3. „Arithmetische Note".

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung des Herrn Rudolf Andreasch, Privatdocent der Chemie in Graz, betitelt: „Zur Kenntniss der Thiohydantoïne."

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur Lehre von der Athmungsinnervation. VIII. Mittheilung. Über die Athmungsbewegungen und Athmungsinnervation des Frosches."

Herr Albert v. Obermayer, k. k. Major des Artillerie-Stabes übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Versuche über die Diffusion von Gasen." IV.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Integration der Lamé'schen Differentialgleichung", von Herrn Dr. Georg Alex. Pick, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag.
2. „Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliummanganat in alkalischer Lösung", Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn, von Herrn Prof. Max Gröger.

3. „Über ein neues Ausflussproblem", von Herrn Prof. E. Kobald an der k. k. Bergakademie in Leoben.
4. „Über die merkwürdigen Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspectren des Sauerstoffes, sowie über die chemische Structur der beiden letzteren und ihre Dissociation in der Sonnenatmosphäre", vorläufige Mittheilung von Herrn Prof. Dr. A. Grünwald an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Das w. M. Herr Prof. L. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Heinrich Meyer: „Über einige Derivate der Dimethyl-*a*-Resorcylsäure".

Ferner überreicht Herr Prof. v. Barth eine Abhandlung „Über Resazoïn und Resorufin" aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule zu Wien von Herrn Edmund Ehrlich.

Das w. M. Herr Prof. v. Lang überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Prof. Franz Exner: „Über die Abhängigkeit der atmosphärischen Elektricität vom Wassergehalte der Luft".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Oxychinolinkohlensäureäthylester".

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Christomanos, A. K., Handbuch der Chemie. I. Theil. (In neugriechischer Sprache). Athen, 1887; 8°.

Zur Classification der Flächen dritter Ordnung.

Von Dr. **Karl Bobek**,
Privatdocent für Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 13 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1887.)

Die Flächen dritter Ordnung wurden von Herrn Schläfli[1] nach den bei ihnen auftretenden Singularitäten classificirt und die sich ergebenden 21 Arten nichtgeradliniger Flächen nach der Realität der vorkommenden Geraden weiter in Unterabtheilungen, Species, eingetheilt. Herr Klein[2] hat später in sehr anschaulicher Weise die fünf Species der Flächen dritter Ordnung ohne Doppelpunkte aus der Fläche mit vier conischen Knoten abgeleitet und dabei auch die Flächen mit conischen Knoten berücksichtigt. Seine Methode hat Herr Rodenberg[3] auf analytischem Wege weiter durchgeführt und alle 21 Arten von Flächen nebst ihren Unterabtheilungen abgeleitet.

Im Nachstehenden habe ich die Classification der nicht geradlinigen Flächen, und nur solche sollen im Folgenden stets unter Flächen dritter Ordnung verstanden sein, nach einer anderen sehr übersichtlichen Methode versucht, indem ich dieselbe auf einige einfache im §. 1 bewiesenen Sätze basire. Auf Grund derselben ergeben sich als mögliche Fälle von Flächen dritter Ordnung mit singulären Punkten nur 20, welche genau den 20 Arten von Schläfli entsprechen. Die Fläche ohne Doppel-

---

[1] Schläfli: „On the Distribution of Surfaces of the Third Order into Species etc." Philosophical Transactions. 1863. p. 193.

[2] Klein: „Über Flächen dritter Ordnung." Mathem. Ann. Bd. 6. S. 551.

[3] Rodenberg: „Zur Classification der Flächen dritter Ordnung." Mathem. Ann. Bd. 14. S. 46.

punkte, welche die 21. Art von Schläfli bildet, wurde hier weiter nicht berücksichtigt. Auch wurde, da in Bezug auf die Realität der Gebilde keine Voraussetzung gemacht worden ist, die Specieseintheilung nicht durchgeführt.

Nachdem so im ersten Abschnitte sämmtliche möglichen Flächen dritter Ordnung mit singulären Punkten diskutirt wurden, wurde im zweiten Abschnitte die projectivische Erzeugung dieser Flächen angegeben, und damit auch die Existenz sämmtlicher 20 Arten nachgewiesen.

Erster Abschnitt.

§. 1.

Singularitäten, welche eine Fläche dritter Ordnung aufweisen kann.

Eine nichtgeradlinige Fläche dritter Ordnung kann nur Doppelpunkte besitzen, und zwar können nicht drei derselben auf einer Geraden oder vier in einer Ebene liegen.

Sei D ein Doppelpunkt der Fläche dritter Ordnung F_3. Die Ebenen durch D schneiden F_3 in Curven dritter Ordnung c^3, die in D einen Doppelpunkt oder eine Spitze besitzen. Die Tangenten der c^3 in D osculiren die Fläche F_3, und ihr Ort ist der Osculationskegel des Punktes D. Schneiden alle Ebenen durch D die F_3 in Curven c^3, die in D eine Spitze haben, so liegen die Spitzentangenten in einer Ebene $\mathfrak{U}$ und D heisst ein uniplanarer Doppelpunkt oder Uniplanarknoten, sein Osculationskegel ist die Ebene $\mathfrak{U}$. Haben aber die c^3 i. A. in D einen Doppelpunkt, dann liegen in jeder Ebene zwei osculirende Gerade und der Osculationskegel wird von der zweiten Ordnung. Ist derselbe ein irreducibler Kegel, so heisst der Doppelpunkt ein conischer, besteht er aber aus zwei durch D gehenden Ebenen, so heisst der Doppelpunkt ein biplanarer oder Biplanarknoten. Die Schnittlinie der Ebenen heisst Kante des Biplanarknotens. Liegt die Kante des Biplanarknotens nicht auf F_3, so möge derselbe erster Art heissen, liegt dieselbe aber auf F_3, so soll er zweiter Art genannt werden.

Ist der Doppelpunkt D ein conischer, so schneiden die Tangentialebenen desselben F_3 in Curven, welche in D eine

Spitze haben. Dasselbe thuen die Ebenen durch die Kante eines Biplanarpunktes erster Art.

Der Osculationskegel des Doppelpunktes D kann F_3 nur in Geraden dieser Fläche schneiden, und umgekehrt liegt jede Gerade von F_3, welche durch den Doppelpunkt D von F_3 geht, auf dem Osculationskegel dieses Punktes.

Es sei g eine Gerade von F_3, welche durch den Doppelpunkt D, der kein Uniplarknoten sein soll, geht. Auch möge vorerst, wenn D ein Biplanarknoten zweiter Art ist, g nicht seine Kante sein. Die Ebenen durch g schneiden dann F_3 in Kegelschnitten c^2, welche durch D gehen und daselbst die Tangente haben, welche die zweite Schnittlinie ihrer Ebene mit dem Osculationskegel ist. Ist aber g Kante des Biplanarknotens zweiter Art, so müssen die Kegelschnitte c^2 in den Ebenen durch g die Gerade g im Knotenpunkt berühren; denn schnitten sie die Gerade g, so würden ihre Tangenten die F_3 daselbst osculiren, was unmöglich ist, da sämmtliche Gerade, welche F_3 im Biplanarknoten osculiren, in zwei Ebenen durch g liegen müssen. In diesen Ebenen liegen, wie man sieht, noch je zwei Gerade von F_3.

Ebenso folgt, dass wenn D ein Uniplanarknoten von F_3 ist, und g eine durch ihn gehende Gerade von F_3, alle Ebenen durch g die F_3 in Kegelschnitten schneiden müssen, die g in D berühren.

Es habe F_3 in D und D_1 je einen conischen Knoten, die Gerade d, welche beide verbindet, liegt auf F_3 und die Ebenen durch d schneiden F_3 in Kegelschnitten, die durch D und D_1 gehen müssen, und deren Tangenten in D und D_1 Erzeugende der Kegel $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}_1$ sind, welche die F_3 daselbst osculiren.

Die Tangentialebene $\mathfrak{E}$ von $\mathfrak{C}$ längs D muss nun F_3 in einem Kegelschnitte treffen, der in D die Erzeugende d des Kegels berührt, also d als Theil enthält. Es liegt daher in der Ebene $\mathfrak{E}$ noch eine Gerade a von F_3, die von d verschieden ist und nicht durch D oder D_1 gehen kann; denn sonst würde die Ebene $\mathfrak{E}$ drei Gerade von F_3 enthalten, die durch einen Doppelpunkt gehen, also den Osculationskegel in drei Geraden schneiden, was unmöglich ist. Die Ebene $\mathfrak{E}$ berührt auch F_3 in allen Punkten der Geraden d. Die Fläche F_3 und der Kegel $\mathfrak{C}$, sowohl als $\mathfrak{C}_1$, haben mithin längs d dieselbe Tangentialebene. Hieraus folgt der Satz:

I. Eine Fläche dritter Ordnung kann höchstens vier conische Knotenpunkte haben.

Denn hätte sie fünf, so müsste der Osculationskegel $\mathfrak{E}$, in einem derselben, die vier Geraden mit F_3 gemeinschaftlich haben, welche ihn mit den vier anderen Knoten verbinden, und überdies müsste der Kegel die F_3 längs jeder dieser Erzeugenden berühren. Es können also nur Flächen dritter Ordnung mit 1, 2, 3, 4 conischen Knoten existiren.

Es habe F_3 in B einen Biplanarknoten, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$ seien seine Ebenen, die jede nur drei Gerade von F_3 enthalten können, und D irgend ein anderer Doppelpunkt, dann muss D in einer der Ebenen $\mathfrak{B}$ oder $\mathfrak{B}_1$ liegen. Denn längs der Geraden d, welche B mit D verbindet, besitzt F_3 eine einzige Tangentialebene. Da nämlich die Kegelschnitte in den Ebenen durch d die festen Punkte B und D enthalten müssen, so enthält eine Ebene $\mathfrak{E}$, welche in einem Punkte von d die F_3 berührt, nothwendig einen Kegelschnitt, von dem d ein Theil ist, daher $\mathfrak{E}$ in allen Punkten von d die F_3 berührt. Da nun $\mathfrak{E}$ zwei zusammenfallende Gerade von F_3 enthält, die durch B gehen, so ist $\mathfrak{E}$ eine der Ebenen des Biplanarpunktes. Hieraus folgt der Satz:

II. Hat eine Fläche dritter Ordnung einen Biplanarknoten, so kann sie nur noch zwei Doppelpunkte besitzen.

Es sei B ein biplanarer Knotenpunkt zweiter Art, b seine Kante, dann kann auf b kein weiterer Knotenpunkt von F_3 liegen, da alle Kegelschnitte in den Ebenen durch b diese Gerade in B berühren, also sie nicht mehr schneiden können, wenn sie nicht alle b als Theil enthalten sollen. Ist D ein zweiter Knotenpunkt von F_3, so muss er nach obigem in einer der Ebenen, z. B. der Ebene $\mathfrak{B}$ des Biplanarknoten liegen und die Ebene $\mathfrak{B}$ berührt längs der Verbindungsgeraden d beider Knoten die F_3 und schneidet sie noch in b. Hiedurch ergibt sich der Satz:

III. Hat eine Fläche dritter Ordnung einen Biplanarknoten zweiter Art, so kann sie keinen biplanaren Doppelpunkt mehr besitzen.

Denn wäre D ein biplanarer Knotenpunkt erster Art, so müsste $\mathfrak{B}$ eine seiner Ebenen sein, also müsste durch D noch eine von d verschiedene Gerade von F_3 gehen, was unmöglich

ist, da in $\mathfrak{B}$ nur noch b liegen kann. Wäre aber D ein Biplanarknoten zweiter Art, dann müsste d seine Kante sein (weil $\mathfrak{B}$ längs derselben die F_3 berührt) und auf derselben läge noch der Knotenpunkt B, was nicht möglich ist.

Ist schliesslich U ein Uniplanarknoten, $\mathfrak{U}$ sein Osculationskegel, eine Ebene, so müsste, im Falle noch ein Doppelpunkt D auftreten würde, die Gerade d, welche ihn mit U verbindet, in $\mathfrak{U}$ liegen. Die Kegelschnitte in den Ebenen durch d müssen nun d in U berühren und müssten durch den Punkt D von d gehen, was unmöglich ist, wenn F_3 keine geradlinige Fläche ist. Es ergibt sich mithin der Satz:

IV. Hat eine Fläche dritter Ordnung einen Uniplanarknoten, so kann sie keinen Doppelpunkt mehr besitzen.

Anmerkung: Es sei hier noch folgende Umkehr erwähnt: Hat eine Fläche dritter Ordnung längs einer Geraden d eine einzige Tangentialebene $\mathfrak{E}$, so liegen auf d zwei Doppelpunkte von F_3 oder ein Uniplanarknoten, oder es ist d Kante eines Biplanarknotens zweiter Art.

Denn sei $\mathfrak{G}$ eine willkürliche Ebene durch d, welche den Kegelschnitt c^2 von F_3 enthält, der d in den Punkten D, D' treffen möge. Fallen D, D' nicht zusammen, so berührt die Ebene $\mathfrak{G}$ die F_3 in D und D', und da die Ebene $\mathfrak{E}$ auch Tangentialebene derselben Punkte ist, so sind diese Doppelpunkte von F_3.

Fallen D und D' zusammen, so ist aus demselben Grunde der Punkt D, in welchem dann c^2 die d berührt, ein Doppelpunkt von F_3. Derselbe kann aber kein conischer Knotenpunkt sein, weil sonst sein Kegel längs d sowohl von $\mathfrak{E}$ als $\mathfrak{G}$ berührt würde, er muss also entweder ein biplanarer Knotenpunkt zweiter Art, dessen Kante d ist, oder ein Uniplanarpunkt sein.

§. 2.

Flächen dritter Ordnung mit conischen Knotenpunkten.

1. Die Fläche dritter Ordnung habe nur einen conischen Knoten in C. Sein Osculationskegel $\mathfrak{C}$ ist ein irreducibler Kegel zweiter Ordnung. Derselbe schneidet F_3 in sechs Geraden $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$, welche alle von einander ver-

schieden sein müssen. Denn würden zwei derselben zusammenfallen, so müsste $\mathfrak{C}$ die F_3 längs dieser Geraden berühren, F_3 hätte also auf ihr noch einen Doppelpunkt.

Jede Ebene durch zwei der Geraden $b_i b_k$ enthält noch eine Gerade a_{ik} von F_3, welche nicht durch C gehen kann. Man erhält so 15 Gerade a_{ik} von F_3 und sonst kann die Fläche keine Geraden mehr enthalten. Denn wäre a eine Gerade von F_3, die nicht durch C geht, so muss die Ebene durch a und C die F_3 in zwei durch C gehenden Geraden schneiden, a ist also eine der Geraden a_{ik}.

Je drei Gerade, die lauter verschiedene Indices haben, schneiden einander. So z. B. a_{12}, a_{34}, a_{56}. Denn die Ebene durch $b_1 b_2$, welche a_{12} enthält, kann von a_{34}, sowohl als von a_{56} nur auf a_{12} getroffen werden, da diese Geraden weder b_1 noch b_2 schneiden können. Aus ähnlichem Grunde schneiden einander aber auch a_{34} und a_{56}. Es wird so jede Gerade a_{ik} von sechs Geraden a_{hl} geschnitten, die in drei durch a_{ik} gehenden Ebenen liegen. Hieraus folgt, dass die 15 Geraden a_{ik} eine solche Lage gegen einander haben, wie 15 Gerade einer Fläche dritter Ordnung ohne Doppelpunkte, die übrig bleiben, wenn man 12 Geraden derselben, die eine Schläfli'sche Doppelsechs bilden, herausnimmt.

Die sechs Geraden b_i stellen in der That einen Grenzfall einer Schläfli'schen Doppelsechs dar, indem in jeder Geraden b zwei windschiefe Gerade der Doppelsechs vereinigt sind, die einander conjungirten in derselben.[1] Beachtet man, dass die Ebenen durch b_i die F_3 in Kegelschnitten treffen, die durch C gehen und b_i noch in dem Punkte treffen, in welchem die Ebene die F_3 berührt, so erkennt man, dass die Reihe der Berührungspunkte auf b_i projectivisch wird zum Ebenenbüschel der Tangentialebenen durch b_i, dass also in b_i ein windschiefes Element auf F_3 liegt.

Der Satz gilt auch umgekehrt. Rücken zwei windschiefe Gerade von F_3 einander unendlich nahe, so erhält F_3 auf diesen Geraden einen Doppelpunkt.

Zählt man also die Gerade b_i zweifach unter den Geraden von F_3, so ergibt sich als Anzahl der Geraden der F_3 mit einem

[1] Vgl. Klein l. c.

conischen Knoten: $6 \cdot 2 + 15 \cdot 1 = 27$, wie bei der Fläche dritter Ordnung ohne Knoten.

2. Die Fläche F_3 habe zwei conische Knoten C, C_1. Die Osculationskegel $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{C}_1$ derselben berühren einander und die F_3 längs der Verbindungsgeraden d beider Knoten, wie im §. 1 gezeigt wurde. Die gemeinschaftliche Tangentialebene $\mathfrak{E}$ enthält noch eine Gerade a von F_3, die weder durch C noch C_1 gehen, noch mit d zusammenfallen kann.

Die Kegel $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}_1$ schneiden einander noch in einem Kegelschnitte k^2, dessen Ebene $\mathfrak{K}$ die F_3 in einer Curve k^3 schneidet, welche k^2 in dem Durchstosspunkte von d mit $\mathfrak{K}$ berührt. Daher schneiden einander k^2 und k^3 nur noch in vier Punkten und die Geraden, welche diese Punkte mit C, respective C_1 verbinden, liegen auf F_3 und sind ausser d die einzigen, die durch diese Punkte gehen. Sie seien mit b_1, b_2, b_3, b_4, respective b_1', b_2', b_3', b_4' bezeichnet. Die Ebene durch $b_i\, b_k$ schneidet die Ebene durch $b_h'\, b_l'$, wenn (hl) von (ik) verschiedene Ziffern sind, in einer Geraden a_{ik} von F_3, da die Schnittlinie vier Punkte mit F_3 gemeinschaftlich hat. Man erhält auf diese Art sechs Gerade a_{ik}, welche mit a zusammen sieben Gerade von F_3 geben, die durch keinen Knotenpunkt gehen. F_3 kann sonst keine Geraden besitzen, wie man leicht zeigt.

Die Geraden a_{ik} treffen alle die Gerade a, da sie die Ebene $\mathfrak{E}$ nicht auf d schneiden können. Je zwei Gerade a_{ik}, a_{hl} müssen einander schneiden, sobald die Ziffern i, k von h, l verschieden sind. Dies folgt wie in (1).

Da der Kegel $\mathfrak{C}$ die F_3 längs d berührt, so sind in d zwei Gerade vereinigt, in denen $\mathfrak{C}$ die F_3 schneidet, die Gerade d muss also vierfach unter die Geraden von F_3 zählen, dann ergeben sich auf F_3: $1.4 + 8.2 + 7.1 = 27$ Gerade.

3. Die Fläche F_3 habe drei conische Knotenpunkte C, C_1, C_2. Die Fläche wird dann längs der drei Geraden d, d_1, d_2, welche diese Punkte untereinander verbinden (C_1, C_2 liegen auf d, etc.), von drei Ebenen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$ berührt, welche auch Tangentialebenen der Osculationskegel $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{C}_2$ in leicht ersichtlicher Zuordnung sind.

Die Kegel $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{C}_2$, welche längs d von $\mathfrak{E}$ berührt werden, schneiden einander noch in einem Kegelschnitte k^2, der durch C

geht, da die Kegel die Geraden d_2, respective d_1 enthalten. Die Ebene $\mathfrak{R}$ dieses Kegelschnittes trifft daher F_3 in einer Curve k^3, die in C einen Doppelpunkt hat, und im Durchstosspunkte von d mit $\mathfrak{R}$ den k^2 berührt. Beide Curven k^2, k^3 schneiden einander also nur noch in zwei Punkten, die mit C_1, respective C_2 verbunden, die Geraden b_1', b_2', respective b_1'', b_2'' von F_3 geben, welche durch C_1, respective C_2 gehen, ohne noch einen zweiten Doppelpunkt zu enthalten. Ebenso gehen durch C zwei Gerade b_1, b_2 ausser den Geraden d_1 und d_2. Trifft hiebei b_1 die b_1', so schneidet sie noch die b_2'' und b_2 muss dann b_1'' und b_2' treffen, wie sich leicht ergibt.

Die Ebenen durch $b_1 b_2$, $b_1' b_2'$, $b_1'' b_2''$ schneiden die Tangentialebenen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$ je in einer Geraden a_1, a_2, a_3, welche auf F_3 liegen muss. Die drei Geraden a_1, a_2, a_3 liegen in einer Ebene. Denn a_1 wird von a_2 geschnitten, da die Ebene $\mathfrak{E}$ von a_2 nicht auf d durchdrungen werden kann. Ausser diesen drei Geraden kann F_3 keine besitzen, die nicht durch einen der Doppelpunkte gingen. Man erhält auch auf F_3: $3.4 + 6.2 + 3.1 = 27$ Gerade.

4. Die Fläche F_3 habe vier conische Knotenpunkte C_1, C_2, C_3, C_4. Die sechs Geraden d_{ik}, welche die Knotenpunkte paarweise verbinden und Kanten eines Tetraeders sein müssen, liegen auf F_3. Diese Fläche wird längs der Geraden d_{ik} von je einer Ebene $\mathfrak{E}_{ik}$ berührt, die auch Tangentialebene der Osculationskegel $\mathfrak{C}_i$ und $\mathfrak{C}_k$ ist. Durch den Punkt C_i gehen nur die drei Geraden d_{ik}, welche ihn mit den drei übrigen Knoten verbinden. Die Ebene $\mathfrak{E}_{ik}$ schneidet die Ebene $\mathfrak{E}_{hl}$, sobald h, l von i, k verschieden ist in einer Geraden a, welche auf F_3 liegt und durch keinen der Knotenpunkte geht. Ausser diesen so erhaltenen drei Geraden, die in einer Ebene liegen, besitzt F_3 keine Geraden mehr, die nicht durch zwei Knotenpunkte gingen. Man erhält auch auf F_3: $6.4 + 3.1 = 27$ Grade.

Da eine Fläche dritter Ordnung nach Satz I, §. 1, nicht mehr als vier conische Knotenpunkte besitzen kann, so sind die vorstehenden vier Arten die einzig möglichen Arten von Flächen dritter Ordnung, die nur conische Knotenpunkte besitzen.

§. 3.

Flächen dritter Ordnung mit biplanaren Knotenpunkten erster Art.

5. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten erster Art B_3.[1] Jede Ebene $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$ des Biplanarknotens, Fig. 1, enthält drei Gerade von F_3, von denen keine in der Schnittlinie der Ebenen liegt, sie mögen mit c_1, c_2, c_3, c_1', c_2', c_3' bezeichnet werden. Denkt man sich den Biplanarknoten aus dem conischen Knoten C der F_3 (1) dadurch entstanden, dass der Kegel $\mathfrak{C}$ in das Ebenenpaar $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$ degenerirt, so sieht man, dass die Ebene durch zwei Gerade b_i b_k von C noch eine dritte Gerade b_h aufnehmen wird, dass aber in diese dritte Gerade auch die Gerade a_{ik} fallen muss, die in der Ebene lag, ohne durch C zu gehen. Man ersieht hieraus, dass von den sechs durch B_3 gehenden Geraden jede dreifach unter den Geraden von F_3 zu zählen hat.

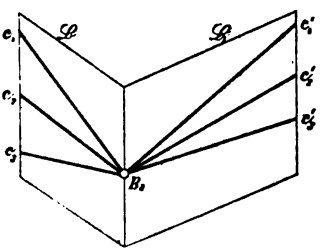


Fig. 1.

Jede Ebene durch die Geraden c c_k' enthält noch eine Gerade von F_3. Und zwar mögen die Ebenen durch c_1 und c_1', c_2', c_3' die Geraden a_{11}, a_{12}, a_{13}, die Ebenen durch c_2 und c_1', c_2', c_3' die Geraden a_{21}, a_{22}, a_{23} und die Ebene durch c_3 und c_1', c_2', c_3' die Geraden a_{31}, a_{32}, a_{33} enthalten. Man sieht leicht ein, dass F_3 sonst keine Geraden besitzen kann, die nicht durch B_3 gingen. Es ergeben sich auch auf F_3: $6.3 + 9.1 = 27$ Gerade.

Je drei Gerade a_{ik}, welche einen Index gemeinschaftlich haben, sind offenbar windschief, und je drei Gerade, die keinen Index gemeinschaftlich haben, schneiden einander. Denn im ersten Falle schneiden sie dieselbe Gerade c_i im letzten Falle geht der Beweis wie in § 2 (1). Je drei windschiefe Gerade a_{i_1}, a_{i_2}, a_{i_3} bestimmen ein Hyperboloid, welches F_3 längs der Geraden c_i osculirt.

---

[1] Man pflegt die Biplanarknoten mit B_3, B_4, B_5 ... zu bezeichnen, je nachdem ein solcher Knotenpunkt die Classenzahl der Fläche um 3, 4, 5 ... Einheiten reducirt. Ähnliches gilt von den Uniplanarpunkten. Vgl. Rodenberg l. c. und Rohn: „Ein Beitrag zur Theorie der biplanaren und uniplanaren Knotenpunkte". Math. Annalen. Bd. 12. S. 126.

6. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten B_3 und einen conischen Knotenpunkt C_1, der in der Ebene $\mathfrak{B}_1$ von B_3 liegen soll. Die Gerade f', welche B_3 mit C_1 verbindet, enthält zwei zusammengefallene Gerade c_2', c_3' von B_3, Fig. 1. Die Ebene $\mathfrak{B}_1$, Fig. 2, berührt F_3 längs f' und enthält noch eine Gerade c_1' von F_3. Die andere Ebene $\mathfrak{B}$, Fig. 2, enthält drei getrennt verlaufende Gerade c_1, c_2, c_3. Es tritt auch, wie im §. 1 gezeigt wurde, umgekehrt in der Ebene $\mathfrak{B}_1$ von B_3 ein weiterer Knotenpunkt auf, sobald $\mathfrak{B}_1$ die F_3 längs einer Geraden f' berührt. Enthält nun $\mathfrak{B}_1$ ausser dieser Geraden noch eine Gerade c_1' von F_3, die durch B_3 geht und von f' verschieden ist, so muss der Knotenpunkt auf f' ein conischer sein. Denn wäre er ein Biplanarknoten, so könnte er nach Satz III, §. 1, nur ein Biplanarknoten erster Art sein, dessen eine Ebene $\mathfrak{B}_1$ wäre, also noch eine durch ihn gehende von f' verschiedene Gerade von F_3 enthielte, was unmöglich ist, da in $\mathfrak{B}_1$ ausser f' nur noch c_1' von F_3 liegen kann.

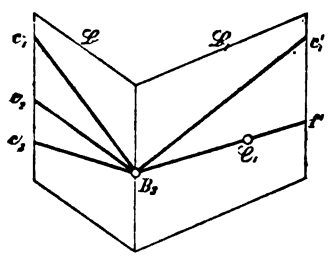


Fig. 2.

Der Kegel $\mathfrak{C}_1$ des conischen Knoten C_1 auf f' schneidet die zweite Ebene $\mathfrak{B}$ von B_3 in einem Kegelschnitte k^2, welcher die Kante von B_3 in B_3 berührt, und die Geraden c_1, c_2, c_3 je in einem Punkte trifft, welcher mit C_1 verbunden die Geraden b_1', b_2', b_3' von F_3 liefert, die durch C gehen. Sonst können ausser f' keine Geraden von F_3 durch C_1 gehen. Der Kegel $\mathfrak{C}_1$ osculirt daher F_3 längs der Geraden f'. Man ersieht auch, dass in der Geraden b_1' die zwei windschiefen Geraden a_{12} und a_{13} von F_3 (5) zusammenfielen, ebenso in b_2' und b_3' die Geraden a_{22} und a_{23}, respective a_{32} und a_{33}. Die letzten drei Geraden a_{11}, a_{21}, a_{31} bleiben erhalten und liegen in den Ebenen $c_1\,c_1'$, $c_2\,c_1'$, $c_3\,c_1'$. Sie sind zu einander windschief. Es sind die einzigen drei Geraden von F_3, die durch keinen Knotenpunkt gehen. Es ergeben sich so auf F_3, da f' sechsfach zu zählen ist: $1.6 + 4.3 + 3.2 + 3.1 = 27$ Gerade.

Die Geraden a_{11}, a_{21}, a_{31} sind auch in den Ebenen durch $b'\,b_3'$, $b_3'\,b_1'$ und $b_1'\,b_2'$ enthalten und treffen die Ebene $\mathfrak{B}_1$, wie schon

erwähnt auf c_1'. Das Hyperboloid, welches die drei Geraden a_{11}, a_{21}, a_{31} bestimmen, osculirt F_3 längs der Geraden c_1'.

7. Die Fläche F_3 habe den Biplanarknoten B_3 und zwei conische Knoten C, C_1, die in den Ebenen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$ liegen. In der Ebene $\mathfrak{B}$, Fig. 2, sind auch die zwei Geraden c_2, c_3 in eine einzige f zusammengerückt, längs welcher $\mathfrak{B}$ die F_3 berührt. Die Gerade c_1 verlauft in $\mathfrak{B}$ getrennt, Fig. 3.

Die Kegel $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}_1$ berühren einander längs der Verbindungslinie d beider Knotenpunkte C und C_1, und schneiden einander in einem Kegelschnitte k^2, dessen Ebene $\mathfrak{K}$ durch die Kante des Biplanarknotens B_3 geht, da $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}_1$ die Ebene $\mathfrak{B}$, respective $\mathfrak{B}_1$ berühren. Daher schneidet die Ebene $\mathfrak{K}$ die F_3 in einer Curve k^3, die in B_3 eine Spitze und die Kante zur Tangente daselbst hat. Die Curve k^3 berührt überdies k^2 im Durchstosspunkte von d mit $\mathfrak{K}$, schneidet also den Kegelschnitt k^2 nur noch in einem Punkte, der mit C, respective C_1 verbunden, die Geraden b_1, respective b_1' von F_3 liefert, die ausser d und f, respective f' noch durch diese Punkte gehen. Die Geraden b_1, b_1' treffen $\mathfrak{B}_1$, respective $\mathfrak{B}$ auf c_1', respective c_1. Die Ebene durch c_1 c_1' schneidet die Tangentialebene $\mathfrak{E}$ von F_3 längs d in einer Geraden a, welche die einzige ist, die keinen Doppelpunkt enthält

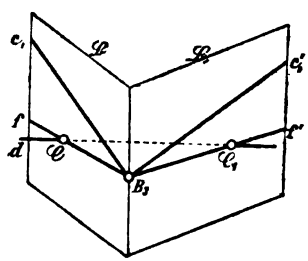


Fig. 3.

Es ergeben sich auch auf F_3: $2.6 + 1.4 + 2.3 + 2.2 + 1.1 = 27$ Gerade.

Da nach Satz II, §. 1, eine Fläche mit Biplanarknoten nicht noch drei Doppelpunkte besitzen kann, so sind die Flächen F_3 (6) und F_3 (7) die einzigen, die nebst eines Biplanarknoten noch conische Knoten besitzen.

8. Die Fläche F_3 habe zwei Biplanarknoten erster Art B_3 und B_3'. Die Ebene, welche längs der Geraden j, Fig. 4, die beide Knotenpunkte verbindet, F_3 berührt, muss längs dieser Geraden die Fläche F_3 osculiren, denn sie muss drei Gerade von F_3 enthalten, die durch B_3 sowohl als B_3' gehen, was nur möglich ist, wenn alle in der Geraden j vereinigt liegen. Die Ebene $\mathfrak{B}$, welche F_3 längs j osculirt, gehört beiden Biplanarknoten an.

Es folgt aber auch umgekehrt: Osculirt eine Ebene $\mathfrak{B}$ des Biplanarknotens B_1 die F_3 längs einer Geraden j, so liegt auf j noch ein Biplanarknoten B_3' erster Art. Es ist aus §. 1 klar, dass auf j noch ein Knotenpunkt liegen muss, der nicht ein Biplinarknoten zweiter Art oder ein Uniplanarknoten sein kann (§. 1, Satz III, IV). Da aber die Ebene $\mathfrak{B}$ drei durch B_3' gehende Gerade enthält, so kann B_3' auch kein conischer Knotenpunkt sein, muss daher ein Biplanarknoten erster Art sein.

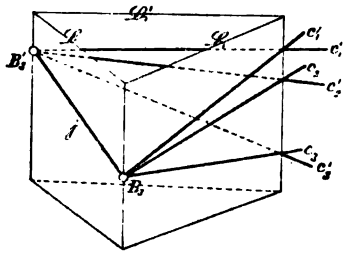


Fig. 4.

In die Gerade j sind die drei Geraden c_1, c_2, c_3 von $\mathfrak{B}$, Fig. 1, zusammengerückt, dieselbe zählt also offenbar neunfach unter die Geraden von F_3. Die zweiten Ebenen $\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{B}_1'$ von B_3, respective B_3' schneiden einander in einer Geraden, welche F_3 in drei Punkten durchdringt, die mit B_3, respective B_3' verbunden die Geraden c_1, c_2, c_3, respective c_1', c_2', c_3', Fig. 4, geben, die in den Ebenen $\mathfrak{B}_1$, respective $\mathfrak{B}_1'$ liegen. Die Fläche kann keine Gerade enthalten, die durch keinen der Knotenpunkte hindurchginge. Es ergeben sich auch auf derselben $1.9 + 6.3 = 27$ Gerade.

9. Die Fläche F_3 habe zwei Biplanarknoten erster Art B_3, B_3' und einen conischen Knoten C. Der Knoten C kann nur auf der Schnittlinie der Ebenen $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_1'$, Fig. 4, liegen, indem die eine beiden Biplanarknoten B_3 und B_3' gemeinschaftliche Ebene $\mathfrak{B}$, Fig. 5, die F_3 längs j osculirt, und die andere Ebene $\mathfrak{B}_1$ von B_3 die F_3 längs der Geraden f, welche durch B_3 und C geht, berührt und in c_1 schneidet. Analog berührt $\mathfrak{B}_1'$ von B_3' die F_3 längs f' und schneidet sie in c_1'. Die Geraden c_1, c_1' liegen in einer Ebene.

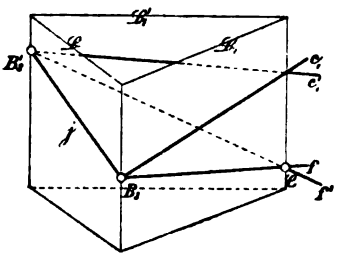


Fig. 5.

Es gilt auch umgekehrt: Fallen in $\mathfrak{B}_1$ zwei der Geraden c_2, c_3 von F_3 (8) zusammen, so dass $\mathfrak{B}_1$ die F_3 längs der Geraden f berührt, so müssen auch in $\mathfrak{B}_1'$ von B_3' zwei

der Geraden zusammenfallen und die Ebene $\mathfrak{B}_1'$ berührt F_3 längs einer Geraden f', die f in dem entstehenden conischen Knoten C schneidet.

Ausser den Geraden f, f', die jede sechsfach zählen und j, c_1, c_1' hat F_3 keine mehr. Es ergeben sich auf ihr: $1.9 + 2.6 + 2.3 = 27$ Gerade.

10. Die Fläche F_3 habe drei Biplanarknoten erster Art B_3, B_3', B_3''. Die Fläche F_3 wird längs der drei Geraden j, j', j'', Fig. 6, welche die Punkte mit einander verbinden ($B_3' B_3''$ liegen auf j etc.), von drei Ebenen $\mathfrak{B}, \mathfrak{B}', \mathfrak{B}''$ osculirt, welche paarweise die Ebenen des Biplanarknotens sind, in dem sie sich schneiden. Es ist von F_3 (9) die dritte Gerade c_1, daher auch c_1', Fig. 5, auch noch in die Gerade f, respective f' hineingerückt, wodurch der conische Knoten C zu einem Biplanarknoten wurde. Die drei neunfach zählenden Geraden j, j', j'' sind die einzigen auf F_3 vorhandenen.

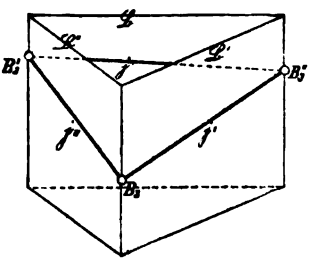


Fig. 6.

Diese Fläche F_3 ist sich selbst reciprok in Bezug auf ∞^2 Flächen zweiter Ordnung, welche das Tetraeder, das gebildet wird von den Ebenen $\mathfrak{B}, \mathfrak{B}', \mathfrak{B}''$ und der Ebene der drei Knoten, als conjungirtes Poltetraeder besitzen.

Da nach Satz III und IV, §. 1, bei einer Fläche, die einen Biplanarknoten besitzt, weder ein Biplanarknoten zweiter Art, noch ein Uniplanarknoten auftreten kann, so sind mit den vorhergehenden Flächen alle möglichen Flächen erschöpft, die Biplanarknoten erster Art besitzen. Man erkennt auch, dass alle möglichen Lagen der drei Geraden, welche in einer Biplanarebene eines B_3 auftreten, im Vorhergehenden berücksichtigt wurden.

§. 4.

Flächen dritter Ordnung mit biplanarem Knotenpunkte zweiter Art.

11. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten zweiter Art B_4.[1] Jede seiner Ebenen $\mathfrak{B}, \mathfrak{B}_1$, Fig. 7, enthält

[1] Vgl. die Note auf S. 363.

ausser der Kante f des Biplanarknotens nur noch zwei Gerade d_1, d_2, respective d_1', d_2', die durch B_4 gehen. Denkt man sich den Biplanarpunkt B_4 aus dem B_3, Fig. 1, entstanden[1], indem eine der Geraden, z. B. c_3 der Ebene $\mathfrak{B}$ in die Schnittlinie dieser Ebene mit $\mathfrak{B}_1$ rückt, so muss auch eine der Geraden von $\mathfrak{B}_1$, es sei c_3' in diese Schnittlinie hineinrücken, wodurch in ihr zwei dreifach zählende Gerade von F_3 vereinigt liegen. Es möge ferner die Gerade c_1, c_2 in d_1, d_2 und c_1', c_2' in d_1', d_2' liegen. Da

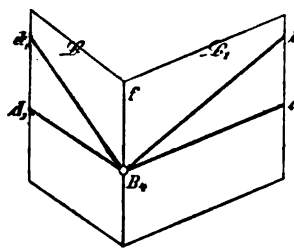


Fig. 7.

aber dann auch die Ebene c_3' c_2 mit der Ebene $\mathfrak{B}$ coïncidirt und jene noch die Gerade a_{23} von F_2 (5) enthielt, die nicht durch B_3 ging, so fällt a_{23} in die Gerade d_1, welche also jetzt vier Gerade von F_3 vereinigt. Dasselbe gilt von d_2, d_1', d_2'. Die Ebene durch c_3 c_3', welche a_{33} enthielt, bleibt erhalten, sie wird F_3 längs der Kante f berühren und möge noch die Gerade a von F_3 enthalten, die nicht durch B_4 gehen kann, da sie sonst in einer der Ebenen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$ liegen müsste. Die Ebenen durch d_1 d_1', d_1 d_2', d_2 d_1', d_2 d_2' enthalten noch jede eine Gerade a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}, welche alle die Gerade a schneiden müssen, da sie nicht f treffen können. Die Geraden a_{11} und a_{22}, sowie a_{12} und a_{21} schneiden einander auch, wie leicht zu zeigen ist.

Ausser den fünf Geraden a besitzt F_3 keine, die nicht durch B_4 gingen. Es ergeben sich auch auf F_3: $1.6+4.4+5.1 = 27$ Gerade.

12. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten B_4 und einen conischen Knoten C. Der Knotenpunkt liegt nothwendig in einer der Ebenen, z. B. $\mathfrak{B}$, Fig. 8, von B_4, und zwar nicht auf der Kante, also muss die Ebene $\mathfrak{B}$ die F_3 längs der Geraden h, welche B_4 mit C verbindet, berühren.

Es folgt aber auch umgekehrt: Berührt die Ebene $\mathfrak{B}$ des Biplanarknotens B_4 die F_3 längs einer Geraden h, die nicht in die Kante des Knotenpunktes fällt, so liegt auf h noch ein conischer Knotenpunkt. Denn ein Knoten-

[1] Man kann diesen Biplanarknoten auch sich entstanden denken durch das Zusammenrücken zweier conischer Knoten. Vgl.: Zweite Abtheilung, §. 10.

punkt muss auf h noch liegen und dieser muss nach §. 1, Satz III und IV ein conischer sein.

Die andere Ebene $\mathfrak{B}_1$ von B_4, Fig. 8, enthält noch zwei Gerade d_1', d_2' von F_3. Der Kegel $\mathfrak{C}$ von C berührt die Ebene $\mathfrak{B}$ längs h und schneidet daher die beiden Geraden d_1', d_2' nur noch je in einem Punkte, der mit C verbunden, zwei Gerade von F_3 gibt, die durch C gehen. Ausser diesen beiden Geraden b_1, b_2 und h kann durch C keine Gerade von F_3 gehen. Der Kegel $\mathfrak{C}$ schneidet daher F_3 längs h in vier zusammenfallenden Geraden. Die Gerade h zählt auch achtfach unter den Geraden von F_3, wie man auch daraus erkennt, dass in ihr zwei der vierfach zählenden Geraden d_1, d_2 vereinigt liegen. In die Geraden b_1 b_2 sind die Geraden a_{11}, a_{12}, respective a_{12}, a_{22} von $F_3(11)$, die windschief waren, zusammengefallen. Die Ebene durch b_1 b_2 schneidet die Tangentialebene $\mathfrak{E}$ von F_3 längs der Kante von f, in der Geraden a, welche die einzige Gerade der Fläche ist, die durch keinen Knotenpunkt geht. Man erhält auch auf F_3: $1.8 + 1.6 + 2.4 + 2.2 + 1.1 = 27$ Gerade.

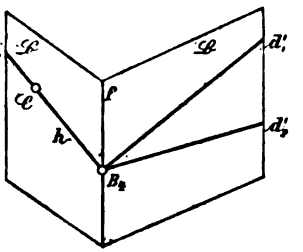


Fig. 8.

13. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten B_4 und zwei conische Knotenpunkte C und C_1. Der Knoten C liegt in $\mathfrak{B}$, C_1 in $\mathfrak{B}_1$, Fig. 9, dann berührt sowohl $\mathfrak{B}_1$ als $\mathfrak{B}$ die F_3 längs einer Geraden h', respective h, die von der Kante des Biplanarpunktes verschieden ist. Die Kegel $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}_1$ berühren einander längs d und schneiden einander daher noch in einem Kegelschnitte k^2, der die Kante f von B_4 in B_4 berührt, da $\mathfrak{B}$, respective $\mathfrak{B}_1$ Tangentialebenen von $\mathfrak{C}$, respective $\mathfrak{C}_1$ sind. Die Ebene $\mathfrak{K}$ des Kegelschnittes k^2 schneidet daher F_3 in einem Kegelschnitte k^2, der k^2 sowohl in B_4 als im Durchstosspunkte von d mit $\mathfrak{K}$ berührt, ihn also nicht mehr schneidet. Durch C gehen also nur die Geraden d und h von F_3. Die beiden Geraden b_1, b_2 von F_3 (12) sind in die Gerade d zusammengefallen. Die Tangentialebene

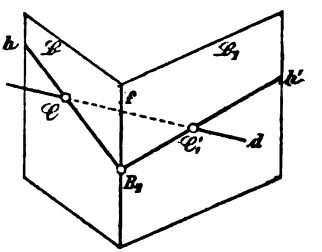


Fig. 9.

von F_3 längs d schneidet die Tangentialebene $\mathfrak{E}$ längs der Kante von B_4 in der einzigen Geraden a von F_3, die durch keinen der Knotenpunkte hindurchgeht. Man hat auch auf F_3: $2.8+1.6+1.4+1.1=27$ Gerade.

Die vorstehenden zwei Flächen F_3 (12) und F_3 (13) sind nach Satz III, §. 1 die einzig möglichen Flächen mit einem Biplanarknoten B_4 und anderen Knotenpunkten. Es kann aber eine der Geraden d_i der Ebene des Biplanarknotens B_4, Fig. 7, statt mit der anderen in dieser Ebene liegenden zu coïncidiren, in die Kante des Knotens hineinrücken, wodurch dann diese Ebene des Biplanarknotens die F_3 längs der Kante berührt. Es können aber auch beide Geraden d in die Kante hineinrücken, so dass dann die eine Ebene des Biplanarpunktes die F_3 längs der Kante osculirt. Der Knotenpunkt wird im ersten Falle mit B_5, im letzten mit B_6 bezeichnet.[1] Da in der anderen Ebene des Biplanarknotens noch zwei Gerade von F_3 liegen, die getrennt verlaufen oder coïncidiren können, wodurch dann ein konischer Knoten auftreten muss, so gibt es je zwei Arten von Flächen mit einem B_5 oder B_6, die wir näher betrachten wollen.

14. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten B_5. Die Ebene $\mathfrak{B}_1$ Fig. 10 berührt F_3 längs der Kante k und schneidet daher nur noch in einer Geraden e'. Die andere Ebene enthält ausser der Kante k noch zwei Gerade e_1, e_2. Da in die Kante f Fig. 7 noch eine Gerade z. B. d_2' von $\mathfrak{B}_1$ rückte, so zählt diese für F_3 zehnfach. Gleichzeitig ist aber die Ebene $\mathfrak{E}$, welche F_3 (11) längs f berührte mit $\mathfrak{B}_1$ zusammengefallen, also muss die Gerade a, die diese Ebene enthielt, in die Gerade e' fallen, welche mithin fünffach zählt. Aber auch die Geraden e_1, e_2 von $\mathfrak{B}$ zählen fünffach, da die Ebenen $d_2' d_1$ und $d_2' d_2$, welche die Geraden a_{12} und a_{22} von F_3 (11) enthielten, mit $\mathfrak{B}$ coïncidiren, diese Geraden also in d_2 respective d_1 fallen müssen.

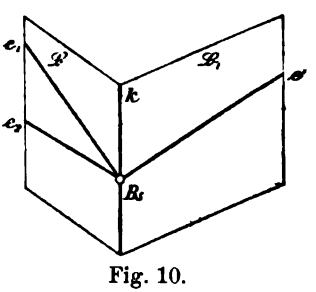


Fig. 10.

Die Ebenen durch e' und e_1 respective e_2 enthalten jede noch eine Gerade a_1 respective a_2 von F_3, die nicht durch B_5 gehen. Diese Geraden sind zu einander und zu k windschief, und

[1] Vergl. die Note S. 363.

das Hyperboloid, welches sie mit k bestimmen osculirt F_3 längs e'. Man erhält auf F_3 : $1.10+5.3+2.1 = 27$ Gerade.

15. Die Fläche F_3 habe den Biplanarpunkt B_5 und einen conischen Knoten C. Der Knoten C kann nicht in der Ebene $\mathfrak{B}_1$ liegen, welche F_3 längs der Kante k berührt, da er sonst auf dieser Kante liegen müsste, denn längs der Verbindungslinie von B_5 mit C muss F_3 von einer der Ebenen des Biplanarknotens berührt werden. Der Knoten C muss also auf der anderen Ebene $\mathfrak{B}$ Fig. 11 liegen. Der Kegel $\mathfrak{C}$ von C berührte $\mathfrak{B}$ längs der Geraden k', welche beide Knoten verbindet und schneidet daher die Gerade e' der anderen Ebene $\mathfrak{B}_1$ in einem Punkte, welcher der Durchstosspunkt der einzigen durch C gehenden Geraden b von F_3 ist, die nicht in $\mathfrak{B}$ liegt. Der Kegel $\mathfrak{C}$ schneidet daher längs k' die Fläche F_3 in fünf aufeinander folgenden Geraden. Die Gerade k' zählt auch zehnfach unter den Geraden von F_3. Man findet mithin auf F_3 : $2.10+1.5+1.2 = 27$ Gerade.

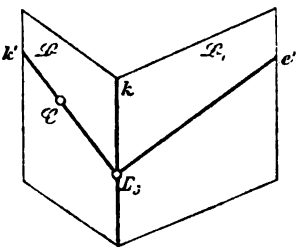


Fig. 11.

16. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten B_6, so dass also die Ebene $\mathfrak{B}_1$, die F_3 längs der Kante p desselben Fig. 12 osculirt, während die andere Ebene $\mathfrak{B}$ zwei getrennt verlaufende Gerade f_1, f_2 enthält. Da in die Kante p des Biplanarpunktes B_6 noch die Gerade e' von F_3 (14) Fig. 10 hineinrückt, so zählt p unter den Geraden von F_3 fünfzehnfach. Aber auch die Geraden f_1, f_2 zählen nun jede sechsfach, da in die Geraden e_1, e_2 von F_3 (14) auch noch die Geraden a_2, a_1 dieser Fläche fallen, wenn e' in die Kante des Biplanarknotens hineinrückt. Die Fläche kann ausser p, f_1, f_2 keine Geraden haben, da dieselben die Ebene $\mathfrak{B}_1$ nur in einem Punkte auf p treffen könnten, was unmöglich ist. Man erhält auch auf F_3 : $1.15+2.6 = 27$ Gerade.

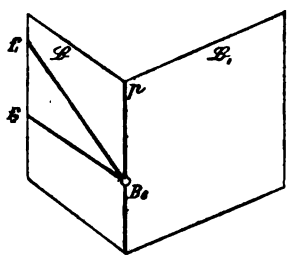


Fig. 12.

17. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarknoten B_6 und einen konischen Knoten C. Dieser muss in der Ebene $\mathfrak{B}$

liegen, und er entsteht auf F_3 (16), wenn die Geraden f_1, f_2 Fig. 12 zusammenfallen, also $\mathfrak{B}$ die Fläche F_3 längs einer Geraden m berührt. Der Kegel $\mathfrak{C}$ von C kann ausser m keine Gerade von F_3 enthalten, da diese sonst $\mathfrak{B}_1$ in einem Punkte, der nicht auf p liegt schneiden müsste. Der Kegel schneidet daher F_3 längs m in sechs aufeinanderfolgenden Geraden. Die Gerade m zählt also zwölffach unter der Geraden von F_3, was man auch durch den Übergang aus F_3 (16) erkennt. Man erhält so auf F_3: $1.15+1.12=27$ Gerade.

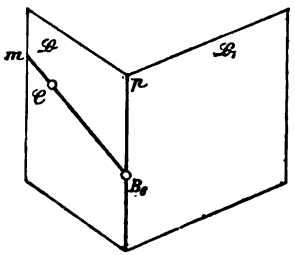


Fig. 13.

Hiemit sind alle Flächen dritter Ordnung mit Biplanarknoten, die existiren können, erschöpft.

§. 5.

Flächen dritter Ordnung mit uniplanarem Knoten.

18. Die Fläche dritter Ordnung F_3 habe einen Uniplanarknoten U_6[1]. Die Ebene $\mathfrak{U}$, welche die osculirenden Geraden von U_6 enthält, schneidet F_3 in drei durch U_6 gehenden Geraden h_1, h_2, h_3, die von einander getrennt liegen. Man kann sich den Uniplanarpunkt U_6 entstanden denken aus dem Biplanarpunkt B_3 oder B_4 dadurch, dass seine Ebenen zusammenfallen und die in denselben enthaltenen Geraden sich decken oder auch aus drei conischen Knoten F_3 (3), die in einen Punkt zusammenrücken. Denkt man sich z. B. die Ebenen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$, Fig. 1, zur Deckung gebracht, so etwa, dass c_1 c_1', c_2 c_2', c_3 c_3' coïncidiren in den Geraden h_1, h_2, h_3, so übergeht der Biplanarpunkt B_3 in einen Uniplanarpunkt und in der Geraden h liegen schon sechs Gerade der F_3. Aber die Ebenen durch c_1 c_2', c_2 c_1' coïncidiren auch mit der Ebene $\mathfrak{U}$ und daher müssen die Geraden a_{12}, a_{21} von F_3 (5) auch in $\mathfrak{U}$ liegen und mithin mit h_3 coïncidiren, d. h. jede der Geraden h_1, h_2, h_3 zählt achtfach unter den Geraden von F_3. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man U_6 auf die zwei

[1] Vergl. die Note S. 363.

anderen Arten entstehen lässt. Wie in §. 1 gezeigt wurde, existirt eine Ebene $\mathfrak{E}_1$, welche F_3 längs der Geraden h_1 berührt. Dieselbe muss im vorliegenden Falle von $\mathfrak{U}$ verschieden sein, sie ist die Ebene durch c_1 c_1' bei dem oben erwähnten Processe und enthält eine Gerade a_1 von F_3. Ebenso enthalten die Ebenen $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$, welche F_3 längs h_2 und h_3 berühren, je eine Gerade a_2, a_3 von F_3. Die Geraden a_1, a_2, a_3 liegen in einer Ebene. Sonst hat F_3 keine Geraden mehr. Es ergeben sich auch auf F_3: $3.8+3.1=27$ Gerade.

19. Rücken zwei der Geraden des Uniplanarknotens z. B. h_2, h_3 in eine einzige q zusammen, so dass die Ebene $\mathfrak{U}$ längs q die F_3 berührt und in der Geraden h schneidet, so wird der Uniplanarpunkt von F_3 mit U_7 bezeichnet. Man ersieht, dass die Gerade q sechzehnfach zählt, während k zehnfach zu zählen ist, da in dieselbe auch die Geraden a_2, a_3 von F_3 (18) fallen. Die Tangentialebene längs k enthält noch eine Gerade a, die nicht in $\mathfrak{U}$ liegt. Es ergeben sich so auf F_3: $1\cdot16+1\cdot10+1\cdot1=27$ Gerade.

20. Osculirt die Ebene $\mathfrak{U}$ längs einer Geraden die F_3, so dass auch die Gerade k und a von F_3 (19) in diese hineinfallt, so wird der Uniplanarknoten mit U_8 bezeichnet und die Gerade durch U_8, längs welcher die Ebene $\mathfrak{U}$ die F_3 osculirt, ist die einzige auf F_3 gelegene Gerade.

Die vorstehenden drei Arten von Flächen mit Uniplanarknoten sind die einzigen, die zu Folge des Satzes IV, §. 1 existiren können.

§. 6.

Zusammenfassung.

Es mögen die 20 Arten der Flächen dritter Ordnung mit Doppelpunkten im Nachstehenden aufgezählt werden und hiezu die Bezeichnung, welche bei Schläfli vorkömmt, in römischen Ziffern beigesetzt werden.

1. F_3 hat einen conischen Knotenpunkt (II).
2. F_3 hat zwei conische Knotenpunkte (IV).
3. F_3 hat drei conische Knotenpunkte (VIII).
4. F_3 hat vier conische Knotenpunkte (XVI).
5. F_3 hat einen Biplanarknoten erster Art B_3 (III).

6. F_3 hat einen Biplanarknoten erster Art B_3 und einen conischen Knotenpunkt (VI).
7. F_3 hat einen Biplanarpunkt erster Art B_3 und zwei conische Knotenpunkte (XIII).
8. F_3 hat zwei Biplanarknoten erster Art (IX).
9. F_3 hat zwei Biplanarknoten erster Art und einen conischen Knotenpunkt (XVII).
10. F_3 hat drei Biplanarknoten erster Art (XXI).
11. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_4 (V).
12. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_4 und einen conischen Knoten (X).
13. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_4 und zwei conische Knoten (XVIII).
14. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_5 (VII).
15. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_5 und einen conischen Knoten (XIV).
16. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_6 (XI).
17. F_3 hat einen Biplanarknoten zweiter Art B_6 und einen conischen Knotenpunkt (XIX).
18. F_3 hat einen Uniplanarknoten U_6 (XII).
19. F_3 hat einen Uniplanarknoten U_7 (XV).
20. F_3 hat einen Uniplanarknoten U_8 (XX).

Die Fläche dritter Ordnung ohne singuläre Punkte bildet die erste Art (I) von Schläfli. Sie ist von der Classenzahl 12. Aber auch die Classenzahlen der anderen 20 Flächenarten lassen sich zu Folge der Fussnote auf S. 363 leicht angeben. Und zwar sind:

von der 10. Classe die Fläche (1) (II),
„ „ 9. „ „ „ (5) (III),
„ „ 8. „ „ Flächen (2) (IV), (11) (V),
„ „ 7. „ „ „ (6) (VI), (14) (VII),
„ „ 6. „ „ „ (3) (VIII), (8) (IX), (12) (X), (16) (XI), (18) (XII),
„ „ 5. „ „ „ (7) (XIII), (15) (XIV), (19) (XV),
„ „ 4. „ „ „ (4) (XVI), (9) (XVII), (13) XVIII), (17) (XIX), (20) (XX),
„ „ 3. „ „ Fläche (10) (XXI).

§. 7.

Betrachtungen über den Schnitt des Osculationskegels in einem singulären Punkte von F_3 mit dieser Fläche.

Der Osculationskegel eines Doppelpunktes von F_3 schneidet F_3 nur in sechs Geraden dieser Fläche, welche durch den Doppelpunkt hindurchgehen, die in verschiedener Weise coïncidiren können. Die vorstehenden 20 Flächenarten erschöpfen auch alle möglichen Lagen der sechs Geraden in einem Knotenpunkte, wie aus Nachstehendem sich ergibt.

A. Die Fläche F_3 habe einen conischen Knoten in C mit dem Osculationskegel $\mathfrak{C}$.

a) Die sechs Geraden, in welchen der Kegel C die F_3 schneidet liegen getrennt. Die Fläche hat nur den conischen Knoten C, sie ist die F_3 (1).

b) Zwei der Geraden fallen zusammen, die übrigen vier verlaufen getrennt. Die Fläche hat noch einen conischen Knoten, sie ist die F_3 (2).

c) Zweimal zwei Gerade fallen zusammen und nur die letzten zwei Geraden verlaufen getrennt. Die Fläche hat noch zwei conische Knoten, sie ist die F_3 (13).

d) Dreimal zwei Gerade fallen zusammen, so dass C die F_3 längs drei Geraden berührt. Die Fläche hat noch drei conische Knoten, sie ist die F_3 (4).

e) Drei der Geraden fallen in eine zusammen und die drei übrigen verlaufen getrennt. Der Kegel C osculirt F_3 längs der Geraden, welche die drei zusammenfallenden enthält. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt erster Art, sie ist die F_3 (6).

f) Drei der Geraden fallen in eine zusammen, zwei der übrigen in eine zweite Gerade und nur eine verlauft getrennt. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt erster Art und einen conischen Knotenpunkt, sie ist die F_3 (7).

g) Es fallen zweimal drei Gerade in zwei getrennte Gerade zusammen, so dass C die F_3 längs zweier Geraden osculirt. Die Fläche hat noch zwei Biplanarpunkte erster Art, sie ist die F_3 (9).

h) Vier der Geraden fallen in eine zusammen und die zwei letzten verlaufen getrennt. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt zweiter Art B_4, sie ist die F_3 (12).

j) Vier der Geraden fallen zusammen und auch die zwei letzten coïncidiren. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt B_4 und einen conischen Knotenpunkt, sie ist die F_3 (13).

k) Fünf der Geraden fallen zusammen und nur die sechste verlauft getrennt. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt B_5, sie ist die F_3 (15).

l) Alle sechs Geraden fallen in eine zusammen, die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt B_6, sie ist die F_3 (17).

B. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarpunkt erster Art, dessen Ebenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}_1$ seien.

a) Die sechs Geraden liegen getrennt, drei in $\mathfrak{B}$, drei in $\mathfrak{B}_1$, die Fläche hat nur den Biplanarpunkt, sie ist die F_3 (5).

b) In einer Ebene B fallen zwei der Geraden zusammen, in der anderen verlaufen alle Geraden getrennt. Die Fläche hat noch einen conischen Knoten, sie ist die F_3 (6) und kam auch unter *A)* bei *e)* vor.

c) In jeder der Ebenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}_1$ fallen zwei Gerade zusammen und nur die dritten Geraden verlaufen getrennt. Die Fläche hat noch zwei conische Knoten, sie ist die F_3 (7) und kam auch unter *A)* bei *f)* vor.

d) In der Ebene $\mathfrak{B}$ fallen alle drei Geraden zusammen, in der anderen B_1 verlaufen dieselben getrennt. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt erster Art, sie ist die F_3 (8).

e) In der Ebene $\mathfrak{B}$ fallen alle drei Geraden zusammen, in $\mathfrak{B}_1$ fallen zwei Gerade zusammen. Die Dritte verlauft getrennt. Die Fläche hat noch einen Biplanarpunkt erster Art und einen conischen Knotenpunkt, sie ist die F_3 (9) und kam auch unter *A)* bei *g)* vor.

f) Sowohl in $\mathfrak{B}$ als in $\mathfrak{B}_1$ fallen die drei Geraden in eine zusammen. Die Fläche hat noch zwei Biplanarpunkte erster Art, sie ist die F_3 (10).

C. Die Fläche F_3 habe einen Biplanarpunkt zweiter Art, dessen Ebenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}_1$ seien.

a) Jede Ebene enthält ausser der Kante noch zwei getrennt verlaufende Geraden. Die Fläche hat nur den Biplanarpunkt B_4, sie ist die F_3 (14).

b) Die Ebene $\mathfrak{B}$ enthält zwei getrennte Geraden, in $\mathfrak{B}_1$ aber fallen die zwei Geraden zusammen. Die Fläche enthält noch einen conischen Knoten, sie ist die F_3 (12) und kam auch unter *A*) bei *h*) vor.

c) Die zwei Geraden fallen sowohl in $\mathfrak{B}$ als $\mathfrak{B}_1$ zusammen. Die Fläche enthält noch zwei conische Knoten, sie ist die F_3 (13) und kam auch unter *A)* bei *j)* vor.

d) Von den Geraden der Ebene $\mathfrak{B}_1$ fällt eine in die Kante des Biplanarpunktes, der ein B_5 wird, hinein, die Ebene $\mathfrak{B}_1$ berührt F_3 längs der Kante und enthält daher nur noch eine Gerade durch B_5. In $\mathfrak{B}$ liegen die beiden Geraden getrennt. Die Fläche hat nur den Biplanarpunkt B_5, sie ist die F_3 (14).

e) Die Fläche hat den Biplanarpunkt B_5, in der Ebene $\mathfrak{B}$ fallen aber die zwei Geraden zusammen, es tritt also noch ein conischer Knotenpunkt auf. Die Fläche ist die F_3 (15) und kam auch unter *A)* bei *k)* vor.

f) Beide Geraden der Ebene $\mathfrak{B}_1$ fallen in die Kante des Biplanarpunktes, der ein B_6 wird, hinein, so dass $\mathfrak{B}_1$ die F_3 längs der Kante osculirt. Die Ebene $\mathfrak{B}$ enthält zwei getrennt verlaufende Geraden. Die Fläche hat einen Biplanarpunkt B_6, sie ist die F_3 (16).

g) Die Fläche hat den Biplanarpunkt B_6, in der Ebene $\mathfrak{B}$ fallen die zwei Geraden zusammen, so dass F_3 noch einen conischen Knotenpunkt erhält, sie ist die F_3 (17) und kam auch unter *A*) bei *l*) vor.

D. Die Fläche F_3 habe einen Uniplanarpunkt U, dessen Ebene $\mathfrak{U}$ sei.

a) Die drei Geraden, in welchen $\mathfrak{U}$ die Fläche schneidet[1], verlaufen getrennt, die Fläche hat einen Uniplanarpunkt U_6 und ist die F_3 (16).

---

[1] Da die Ebene $\mathfrak{U}$ doppelt gezählt als Osculationskegel zweiter Ordnung des Uniplanarknotens aufzufassen ist, so sind die drei Geraden jede als doppelte Geraden des Schnittes des Osculationskegels mit F_3 zu betrachten, so dass sie die sechs Eingangs erwähnten Geraden von F_3 darstellen, die durch einen Knotenpunkt gehen.

b) Zwei der drei Geraden fallen in eine zusammen, längs welcher $\mathfrak{U}$ die F_3 berührt, die Fläche hat einen Uniplanarpunkt U_7, sie ist die F_3 (19).

c) Alle drei Geraden fallen zusammen, so dass $\mathfrak{U}$ die F_3 längs der einzigen Geraden osculirt, die Fläche hat einen Uniplanarpunkt U_8, sie ist die F_3 (20).

Zweiter Abschnitt.

§. 8.

Erzeugung der Flächen dritter Ordnung mit conischen Knotenpunkten.

1. *a*) Eine Fläche dritter Ordnung F_3 wird durch einen Ebenenbüschel und einen dazu projectivischen Büschel von Flächen φ^2 zweiter Ordnung erzeugt.

Schneidet die Axe *b* des Ebenenbüschels die Basiscurve $\mathfrak{r}^4$ des Flächenbüschels in einem Punkte *C*, so wird derselbe ein Doppelpunkt von F_3. Der Büschel von Tangentialebenen (*t*) der Flächen φ^2 erzeugt mit dem Ebenenbüschel (*b*) den Osculationskegel $\mathfrak{C}$ des Punktes *C*. Der Kegel $\mathfrak{C}$ schneidet den Kegel dritter Ordnung, welcher aus *C* die $\mathfrak{r}^4$ projicirt, ausser in der Tangente *t* des Punktes *C* der $\mathfrak{r}^4$, noch in fünf Geraden, die auch auf F_3 liegen müssen. Der Knotenpunkt *C* wird daher ein conischer Knotenpunkt sein, so lange die Zuordnung des Ebenenbüschels zum Flächenbüschel nicht specialisirt wird. Vergl. §. 9 (*a*).

b) Die Fläche F_3 (1) mit einem conischen Knotenpunkt kann aber auch auf eine andere Art erzeugt werden. Es sei $\mathfrak{r}_1^4$ eine Raumcurve vierter Ordnung, welche in *C* einen Doppelpunkt besitzt, dessen Tangenten t_1, t_2 in der Ebene $\mathfrak{T}$ liegen sollen, und χ sei der Kegel zweiter Ordnung, welcher $\mathfrak{r}_1^4$ aus *C* projicirt.

Bezieht man nun einen Ebenenbüschel (*a*), dessen Axe *a* in keiner Tangentialebene von χ liegt, projectivisch auf den Flächenbüschel φ^2 durch $\mathfrak{r}_1^4$, so dass der Ebene durch *a* und *C* der Kegel χ entspricht, so erhält F_3 in *C* i. A. einen conischen Knoten.

Denn da sowohl die Ebene $\mathfrak{T}$ als die Ebene durch a und C, welche die beiden Geraden b_1, b_2 von F_3 enthalten soll, Tangentialebene von F_3 ist, so ist C ein Doppelpunkt. Derselbe kann augenscheinlich kein Uniplanarpunkt sein, ist aber i. A. auch kein Biplanarpunkt. Denn wäre C ein Biplanarknoten, so könnten nur die Ebenen durch b_1 oder b_2 und t_1 oder t_2 die Biplanarebenen sein. Die Ebene von b_1, b_2 kann es nicht sein, da die dritte in ihr gelegene Gerade a nicht durch c geht. Wäre aber die Ebene $\mathfrak{B}$ durch b_1 und t_1 eine Biplanarebene, so enthielte sie ausser b_1 noch zwei Gerade b_2, b_3 von F_3, die durch C gingen. Nun wird die Ebene $\mathfrak{B}$ von den Flächen φ^2 in einem Kegelschnittsbüschel getroffen, dessen Elemente sich in C osculiren und die Gerade t_1 berühren. Derselbe ist projectivisch auf den Strahlenbüschel bezogen, in welchem der Ebenenbüschel (a) die Ebene $\mathfrak{B}$ schneidet. Es müssten einander nun entsprechende Strahlen und Kegelschnitte auf b_2, b_3 treffen. Da man aber zwei Elementen des Büschels φ^2 noch zwei Elemente von (a) zuweisen kann, so kann man stets bewirken, dass zwei Kegelschnitte der Ebene durch b_1 t_1 sowohl als durch b_1 t_2 von den entsprechenden Strahlen des Büschels in vier Punkten getroffen werden, die nicht auf zwei Strahlen durch C liegen, wodurch der Knoten C ein conischer werden muss.

2. Schneidet die Axe d des Ebenenbüschels die Raumcurve r^4 in zwei Punkten C, C_1, so werden dieselben Doppelpunkte von F_3 und durch jeden der Punkte C, C_1 gehen noch vier Gerade von F_3.

3. Schneidet die Axe des Ebenenbüschels d die Raumcurve r_1^4, welche in C einen Doppelpunkt hat, aus dem sie durch den Kegel χ projicirt wird, in zwei Punkten C_1, C_2 und bezieht man den Ebenenbüschel (d) projectivisch auf den Flächenbüschel der φ^2 durch r_1^4, so dass dem Kegel χ die Ebene durch d und C entspricht, so erhält die F_3 in C, C_1, C_2 je einen conischen Knoten, ist also eine F_3 (3).

4. Sei r^3 eine Raumcurve dritter Ordnung und d, d_1 zwei ihrer Bisekanten, auf denen die Punkte C, C' respective C_1 C_1' liegen. Die r^3 möge aus C_1 und C_1' durch die Kegel zweiter Ordnung χ respective χ' projicirt werden. Bezieht man nun den Ebenenbüschel durch d projectivisch auf den Flächenbüschel der

φ^2 durch d_1 und r^3 so, dass den Kegeln χ, χ' die Ebenen des Büschels, welche durch C_1 respective C_1' gehen, entsprechen, so erhält die Fläche dritter Ordnung in C, C', C_1, C_1' je einen conischen Knoten, ist also eine F_3 (4).

Hiemit sind alle Flächen dritter Ordnung, die nur conische Knotenpunkte enthalten, projectivisch erzeugt und auf diese Weise ihre Existenz dargethan.

§. 9.

Erzeugung der Flächen dritter Ordnung mit biplanaren Knotenpunkten erster Art.

5. *a)* Wir haben im §. 8 1*a)* gesehen, dass wenn die Axe c des Ebenenbüschels die Raumcurve r^4 in einem Punkte B trifft, das Erzeugniss des Ebenenbüschels und des Flächenbüschels $r^4(\varphi)$ in B einen Doppelpunkt erhält. Bezieht man nun den Ebenenbüschel (c) projectivisch so auf den Flächenbüschel $r^4(\varphi)$, dass der Ebene $\mathfrak{B}$ von (c), welche die Tangente t von r^4 in B enthält, die Fläche φ_1 entspricht, welche diese Ebene in B berührt, so wird der Doppelpunkt B ein biplanarer, indem die beiden einander projectivischen Ebenenbüschel (c) und (t), welche den Osculationskegel erzeugen, perspectivisch werden. Die Ebene $\mathfrak{B}$ durch c und t enthält von F_3 ausser der Geraden c noch die beiden Geraden, in welchen sie die Fläche φ_1 schneidet. Die andere Ebene $\mathfrak{B}_1$, welche von den perspectivischen Ebenenbüscheln erzeugt wird, geht i. A. nicht durch eine der drei eben erwähnten Geraden, und schneidet r^4 ausser in B noch in drei Punkten, die mit B verbunden die drei in $\mathfrak{B}_1$ liegenden Geraden von F_3 liefern. Die Fläche dritter Ordnung hat daher in B einen biplanaren Knotenpunkt erster Art B_3 und sonst i. A. keinen Doppelpunkt mehr, sie ist eine F_3 (5).

b) Man kann diese Fläche aber auch auf eine andere Art erzeugen. Es sei r_1^4 eine Raumcurve vierter Ordnung mit einem Doppelpunkte in B und sie werde aus demselben durch den Kegel χ projicirt. Der Büschel von Flächen zweiter Ordnung $r_1^4(\varphi)$ durch r_1^4 schneidet die Ebene $\mathfrak{B}$, welche die beiden Tangenten von r^4 in B enthält, in einer Strahleninvolution von B.

Bezieht man nun $r_1^4(\varphi)$ projectivisch auf die Ebenen eines Büschel (c), dessen Axe c durch B hindurchgeht, ohne in $\mathfrak{B}$ zu liegen, so wird die erzeugte Fläche dritter Ordnung in B einen Biplanarpunkt erster Art haben, denn der Ebenenbüschel hat mit der zu ihm projectivischen Strahleninvolution in $\mathfrak{B}$ drei Elemente gemeinschaftlich, d. h. drei Flächen von $r_1^4(\varphi)$ werden von den entsprechenden Ebenen berührt, also liegen die Geradenpaare, in welchen sie getroffen werden, auf F_3. Eine der Geraden jeden Paares muss durch B gehen. Die Ebene $\mathfrak{B}_1$ des Büschels (c), welche dem Kegel χ entspricht, enthält von F_3 ausser c noch die beiden Geraden, in welchen sie χ schneidet. Die Ebenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}_1$ sind daher die Ebenen des Biplanarpunktes, dieser ist also ein B_3 und die erzeugte Fläche ist eine F_3 (5).

6. Wird eine der eben angegebenen Erzeugungen von F_3 gemacht, und lässt man die Axe des Ebenenbüschels die Raumcurve noch in einem zweiten Punkte schneiden, so wird dieser ein conischer Knotenpunkt und die Fläche wird ein F_3 (6).

7. Nimmt man statt r^4 bei der ersten Erzeugung $(5a)$ von F_3 (5) eine Raumcurve dritter Ordnung r^3 und eine Bisekante d derselben, die sie in C und C_1 treffen möge, aus welchen Punkten r^3 durch die Kegel χ und χ_1 projicirt wird; ordnet man dann den Kegeln χ und χ_1 des Flächenbüschels $r^3 d(\varphi)$ die Ebenen des Büschels c zu, welche nach den Punkten C und C_1 gehen, was stets noch möglich ist, so hat die erzeugte Fläche nebst des Biplanarpunktes B_3 noch zwei conische Knotenpunkte in C und C_1, ist mithin eine F_1 (7).

8. *a*) Schneidet die Axe c des Ebenenbüschels in $(5a)$ die Raumcurve r^4 in zwei Punkten B und B' und macht man in beiden analoge Zuordnungen wie in $(5a)$; so erhält die Fläche dritter Ordnung in B und B' je einen Biplanarpunkt erster Art, ist also eine F_3 (8).

b) Man kann diese Fläche aber auch folgendermassen erzeugen. Es seien c^2, c_1^2 zwei Kegelschnitte, welche die Basis eines Flächenbüschels zweiter Ordnung bilden sollen, sich also in B und B' schneiden und j sei die Schnittlinie der Ebenen von c^2 und c_1^2 oder die Verbindungsgerade von B und B'. Nimmt man nun j als Axe eines Ebenenbüschels, den man

projectivisch auf die Flächen φ^2 des Büschels durch c^2 und c_1^2 bezieht, so hat die erzeugte Fläche in B und B' je einen Biplanarpunkt erster Art.

Die Ebene $\mathfrak{B}$ von (j), welche der Fläche entspricht, die in die Ebenen der Kegelschnitte zerfällt, osculirt die F_3 längs j und gehört beiden Biplanarpunkten an. Die Ebenen $\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{B}'_1$, welche in B respective B' von allen Flächen des Büschels berührt werden, sind die anderen Ebenen der Biplanarpunkte. Ihre Schnittlinie j_1 ist zu j conjungirt für alle Flächen des Büschels. Sie wird von den Flächen des Büschel in einer quadratischen Involution geschnitten. Die Ebenen des Büschels (j) schneiden auf ihr eine zur Involution projectivische Punktreihe aus. Die drei Coincidenzpunkte sind Punkte von F_3, durch diese gehen die Geraden in den Biplanarebenen $\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{B}'_1$.

9. *a*) Hat bei der Erzeugung in 8 *a*) die r_1^4 in C einen Doppelpunkt und weist man noch der Ebene des Büschels (c), welche durch l geht, den Kegel χ zu, welcher r_1^4 aus C projicirt, was stets möglich ist, so erhält F_3 noch einen conischen Knoten, ist also eine F_3 (9).

b) Dieselbe Fläche wird in 8 *b*) erzeugt, wenn einer der Kegelschnitte z. B. c^2 in ein Geradenpaar, das sich in C schneidet, zerfällt und man dem Kegel, welcher aus C den Kegelschnitt c^2 projicirt die Ebene des Geradenpaares zuweist. Der Punkt C wird dann für F_3 ein conischer Knoten.

Lässt man beide Kegelschnitte c^2 und c_1^2 in Geradenpaare zerfallen, so übergeht der obige Kegel in das Ebenenpaar, welches die conjungirte Gerade j_1 enthält und das zweite Geradenpaar, in welches c^2 zerfiel, wird ein Geradenpaar von F_3.

10. Lässt man nun beide Ebenen coïncidiren, so dass also der Flächenbüschel in einen Kegelbüschel ausartet, dessen Element alle längs zweier Geraden j', j'' dieselben Ebenen $\mathfrak{B}_1$ $\mathfrak{B}'_1$ berühren und den man projectivisch bezogen hat auf einen Ebenenbüschel (j), dessen Axe j in der Ebene von j' j'' liegt, so zwar, dass dem Ebenenpaar $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}'_1$ die Ebene von (j) entspricht, welche die Geraden j' j'' enthält, so wird die so erzeugte Fläche dritter Ordnung drei Ebenen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}'_1$ längs

j, j', j'' osculiren und daher in den drei Schnittpunkten der Geraden j, j', j'' drei Biplanarpunkte B_3 B_3' B_3'' besitzen, deren Ebenenpaare sich aus den drei Ebenen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_1'$ zusammensetzen. Die Ebene $\mathfrak{B}$ ist diejenige, welche dem aus der doppelt gezählten Ebene von j j' j'' bestehenden Kegel entspricht. Die Fläche ist eine F_3 (10).

§. 10.

Erzeugung der Flächen dritter Ordnung mit biplanarem Knotenpunkte zweiter Art.

11. *a*) Es sei r^4 die Basiscurve eines Flächenbüschels zweiter Ordnung r^4 (φ) und f eine Tangente derselben im Punkte B. Bezieht man nun den Büschel r^4 (φ) projectivisch auf den Ebenenbüschel (f), so erzeugen beide eine Fläche dritter Ordnung F_3, welche in B einen Biplanarpunkt zweiter Art B_4 hat. Man zeigt leicht, dass nur zwei Ebenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}_1$ durch f von den entsprechenden Flächen φ^2 berührt werden, welche dann $\mathfrak{B}$ resp. $\mathfrak{B}_1$ je in einem auf F_3 liegenden Geradenpaar schneiden. Die Fläche φ^2, welche f enthält, wird von der entsprechenden Ebene $\mathfrak{E}$ des Büschels (f) noch in einer Geraden a geschnitten, die nicht durch B geht, sobald $\mathfrak{E}$ nicht die Osculationsebene von r^4 ist, was vermieden werden kann. Man erkennt auch, dass die Kegelschnitte von F in den Ebenen durch f alle diese Gerade in B berühren müssen,[3] da es die Flächen φ^2 thun.

Die Überführung der Fläche F_3 (2) in diese, welche nur den Biplanarpunkt B_4 besitzt, also eine F_3 (11) ist, durch Zusammenrücken der beiden conischen Knotenpunkte ist hieraus ersichtlich.

b) Will man aber diese Fläche aus der F_3 (5) mit einem Biplanarpunkt B_3 hervorgehen lassen, so hat man nur in der Erzeugungsweise des §. 9. 5 *b*) die Axe des Ebenenbüschels in die Ebene $\mathfrak{B}$, welche die Tangenten von r_1^3 im Doppelpunkte B enthält, zu verlegen. Die andere biplanare Ebene $\mathfrak{B}_1$ wird diejenige, welche dem Kegel χ entspricht. Die Ebene $\mathfrak{E}$, welche der Fläche φ_1^2 entspricht, die die Axe des Ebenenbüschels enthält, schneidet diese φ_1^2 noch in einer auf F_3 gelegenen

Geraden a, die wenn φ_1^2 kein Kegel und $\mathfrak{E}$ von $\mathfrak{B}$ verschieden ist, nicht durch B gehen kann.

12. Behält man die Erzeugungsweise von 11 a) bei, setzt aber voraus die Curve vierter Ordnung r_1^4 habe in C einen Doppelpunkt und man weist der Ebene des Büschels, die durch C geht, den Kegel χ zu, welcher r_1^4 aus C projicirt, so erhält die Fläche dritter Ordnung in C einen conischen Knotenpunkt und ist mithin eine F_3 (12).

13. Nimmt man an Stelle der Curve vierter Ordnung eine Curve dritter Ordnung r^3 und eine ihrer Bisekanten d, welche die Punkte C, C_1 von r^3 enthält und bezieht den Flächenbüschel zweiter Ordnung durch $r^3 d$ projectivisch auf den Ebenenbüschel (f), dessen Axe f Tangente von r^3 in B ist, so zwar, dass den Ebenen von f, welche durch die Punkte C, C_1 gehen, die Kegel χ, χ_1 entsprechen, welche r^3 aus C resp. C_1 projiciren, so erhält die Fläche dritter Ordnung in B einen Biplanarpunkt B_4 und in C, C_1 je einen conischen Knotenpunkt, ist also eine F_3 (13).

14. Behält man die Erzeugung von 11 a) bei, bezieht den Ebenenbüschel (f) so auf den Flächenbüschel zweiter Ordnung, dass der Schmiegungsebene $\mathfrak{B}_1$ von r^4 in B die Fläche φ_1^2 entspricht, welche durch die Axe f geht, so ist $\mathfrak{B}_1$ eine von den Biplanarebenen von B und enthält ausser der Axe f nur noch eine Gerade von F_3, indem sie längs f die F_3 berührt. Die zweite Ebene $\mathfrak{B}$, welche noch die ihr entsprechende Fläche φ^2 berührt, enthält zwei Gerade von F_3, in welchen sie eben von der entsprechenden Fläche geschnitten wird. Die Fläche dritter Ordnung erhält also in B einen Biplanarpunkt B_5, ist mithin eine F_3 (14).

15. Behält man die Zuordnung von (14) bei, setzt aber voraus r_1^4 habe in C einen Doppelpunkt und man ordnet der Ebene des Büschels, welche C enthält, den Kegel χ zu, so erhält die Fläche dritter Ordnung in C noch einen conischen Knotenpunkt und die Fläche ist eine F_3 (15).

16. Wird die Fläche φ_1^2 in (14), welche der Osculationsebene $\mathfrak{B}_1$ von r^4 in B entsprach, einer der Kegel, die r^4 doppelt projiciren, so dass also B ein Hyperoscula-

tionspunkt von r^4 und die Axe p des Ebenenbüschels eine Erzeugende des Kegels wird, so wird $\mathfrak{B}_1$ die Fläche dritter Ordnung längs p osculiren. Es geht noch eine zweite Ebene $\mathfrak{B}$ durch p, welche die ihr entsprechende Fläche φ^2 berührt und also zwei Gerade von F_3 enthält. Der Punkt B wird mithin ein Biplanarpunkt B_6 und die Fläche ist eine F_3 (16).

17. Hat die Curve vierter Ordnung r_1^4 einen Doppelpunkt in C, so braucht man nur der Ebene von (p), welche C enthält, den Kegel χ zuzuordnen, damit die Fläche dritter Ordnung in C einen conischen Knoten erhält, also eine F_3 (17) wird.

Man beachte, dass man höchstens zwei Tangentialebenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}_1$ des Ebenenbüschels durch die Tangente von r_1^4 die ihnen entsprechenden Flächen φ^2 und φ_1^2 zuweisen kann, da sonst alle Ebenen des Büschels von den entsprechenden Flächen zweiter Ordnung berührt würden, die Fläche dritter Ordnung also ein Kegel wäre.

§. 11.

Erzeugung der Flächen dritter Ordnung mit uniplanarem Knotenpunkte.

18. Die Fläche dritter Ordnung mit Uniplanarpunkt F_3 (18) wird erzeugt, indem man die Axe h des Ebenenbüschels aus §. 9. 5 *b*) in die Ebene $\mathfrak{U}$ legt, welche die Tangenten h_1 und h_2 des Doppelpunktes B von r_1^3 enthält und der Ebene $\mathfrak{U}$ den Kegel χ zuweist, welcher r_1^3 aus B projicirt.

Da die Kegelschnitte der erzeugten Fläche dritter Ordnung alle in B die Gerade h berühren, so muss B entweder ein Biplanarpunkt zweiter Art, oder ein Uniplanarpunkt sein.

Nun erkennt man aus §. 10, 11 *b*), dass auch die zweite Ebene des dort entstandenen B_4 mit der Ebene $\mathfrak{U}$ coïncidirt, dass also unser Punkt B ein Uniplanarknoten ist.

Da der Kegel χ die Ebene $\mathfrak{U}$ in den Tangenten h_1, h_2 von r_1^3 schneidet, so sind h_1, h_2 und die Axe h des Ebenenbüschels die drei Geraden der Fläche dritter Ordnung, welche in $\mathfrak{U}$ liegen, diese ist also eine F_3 (18).

19. Behält man die Zuordnung aus (18) bei, setzt aber voraus, r_1^4 habe in B eine Spitze mit der Spitzentangente k, so ersieht man, dass der Uniplanarknoten ein U_7 wird, die erzeugte Fläche dritter Ordnung daher eine F_3 (19).

20. Legt man die Axe des Ebenenbüschels in die Spitzentangente k und behält die Zuordnung von (18) bei, so erhält die erzeugte Fläche F_3 einen Uniplanarknoten U_8, ist also eine F_3 (20).

Hiemit sind nun alle zwanzig Arten von Flächen dritter Ordnung mit Doppelpunkten projectivisch erzeugt, und ihre Existenz also bewiesen. Nebst den angegebenen Erzeugungen lassen sich natürlich noch verschiedene andere angeben.

Zum Normalenproblem einer vollständig gezeichneten Ellipse.

Von **Carl Pelz**,
Professor an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1887.)

Für die Aufgabe: Von einem Punkte in der Ebene eines vollständig gezeichneten Kegelschnittes die Normalen auf denselben zu fällen, hat bekanntlich Joachimsthal im 48. Bande des „Journal für die reine und angewandte Mathematik" eine elegante Lösung angegeben, die nur Cirkel und Lineal allein erfordert. Sie basirt auf dem nachfolgenden, nach Grunert's Angabe jedoch schon früher von Fortunato Padula in Neapel gefundenen Satze:[1] „Wenn man aus einem Scheitel eines Kegelschnittes auf die an denselben durch einen Punkt gezogenen Normalen die Senkrechten fällt, so treffen diese den Kegelschnitt zum zweitenmale in Punkten, welche auf einem Kreise liegen."

Für diesen Satz lieferte H. J. Etienne Smith in seiner Schrift: „Mémoire sur quelques problèmes cubiques et biquadratiques"[2] einen geometrischen Beweis und gab eine einfache Construction für den Mittelpunkt des erwähnten Kreises an.

Die auf den citirten Satz basirten Lösungen des Normalenproblems haben den Vortheil, dass sie für alle drei Kegelschnittarten conform gelten und angewendet werden können. In der That haben die meisten Autoren, welche sich nach Joachimsthal

---

[1] Siehe „Über die Aufgabe: Durch einen gegebenen Punkt in der Ebene eines Kegelschnittes Normalen an denselben zu ziehen", von J. J. Grunert im 43. Theil des „Archiv der Mathematik und Physik". Jahrg. 1865.

[2] F. Brioschi e L. Cremona, „Annali di Matematica", II serie, tomo III.

mit dem Normalenproblem selbst specieller Kegelschnitte in constructiver Richtung befassten, den angeführten Satz zum Ausgangspunkte ihrer Lösungen gewählt und meistentheils unterscheiden sich ihre respectiven Constructionen nur durch die mehr oder weniger einfache Bestimmung des Mittelpunktes des das Problem lösenden obgenannten Kreises.[1]

Im Anschlusse an meine Abhandlungen: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte" und „Zum Normalenproblem der Ellipse" (Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. Bd. LXXXV und XCV) erlaube ich mir für den Fall, wo es sich speciell um das Normalenproblem der Ellipse handelt, im Nachfolgenden eine von der Joachimsthal'schen wesentlich verschiedene Lösung desselben mitzutheilen, die der einfachen Beweisführung und Construction halber einige Beachtung verdienen dürfte.

Es sei E (siehe beiliegende Tafel) die gegebene, aus den Axen aa_1, bb_1 gezeichnete Ellipse, und p der beliebig angenommene Punkt, von welchem die Normalen auf E gefällt werden sollen.

Wir fällen von p die Normale pq auf die grosse Axe von E und zeichnen dasjenige conjugirte Durchmesserpaar A′, B′ der Ellipse, das mit den Axen derselben gleiche Winkel einschliesst. Ziehen qd normal auf B' und durch den Fusspunkt m, der von d auf A gefällten Senkrechten, die Parallele mm' zu aa'; wobei a' einen der beiden Endpunkte a', a'_1 des Durchmessers A' bezeichnet. Werden ferner die Geraden mr, rn und nn' parallel zu op, aa_1 und aa' respective gezogen, so treffen sich die von m', n' auf die Durchmesser B', A', beziehungsweise gefällten Normalen im Mittelpunkte c eines Kreises K, welcher mit der Länge der Hypothenuse eines aus den Katheten oa' oc construirten rechtwinkeligen Dreieckes beschrieben, die Ellipse in den Punkten 1, 2, 3, 4 schneidet, die mit den Fusspunkten I, II, III, IV der gesuchten

---

[1] Siehe z. B.: L. Painvin, „Note sur la construction géométrique des normales à une conique", „Nouvelles Annales", 2 série, t. IX. 1870. Edouard Lucas: „Problémes sur l'ellipse", und „Note sur la construction des normales a l'ellipse", Nouv. Ann., 2 série, t. XV. 1876 und t. XIX. 1880.

Normalen vier zu aa' parallele Strahlen 1 I, 2 II, 3 III, 4 IV bestimmen.

Der Beweis für die Richtigkeit der mitgetheilten Construction resultirt unmittelbar aus der bekannten, schon von Apollonius herrührenden Lösungsweise des Normalenproblems.

Denken wir uns die bei dieser eben erwähnten Lösungsweise auftretende, durch p, o und die Fusspunkte der gesuchten Normalen gehende gleichseitige Hyperbel mit H bezeichnet, so ist, da bekanntlich die Asymptoten von H zu den Axen von E parallel sind, sofort ersichtlich, dass der Mittelpunktskegelschnitt M des Kegelschnittbüschels E, H eine Hyperbel sein wird, deren Asymptoten die Richtung der gleichen conjugirten Durchmesser A', B' der Ellipse E haben.

Wenn man daher durch eine involutorische Affinität, für welche a, a' ein homologes Punktepaar bilden, die Ellipse E in sich selbst projicirt, so werden hiebei den Hyperbeln H, M die Hyperbeln H', M' derart affin entsprechen, dass die Asymptoten von H' zu A', B' jene von M' jedoch zu den Ellipsenaxen A, B parallel sind.[1] Dann müssen aber, da M' gleichseitig ist und den Mittelpunktskegelschnitt des Büschels E, H' repräsentirt, die vier den Fusspunkten I, II, III, IV der gesuchten Normalen affin entsprechenden Schnittpunkte 1, 2, 3, 4 der Curven E, H' auf einem Kreise K liegen.

Wie man sofort erkennt, sind in unserer Figur die Geraden dm, nr die Asymptoten $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{A}_1$ der Hyperbel H, daher die durch m', n' parallel zu B', A' respective gezogen gedachten Geraden die Asymptoten $\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{A}'_1$ der Hyperbel H'. In Folge dessen ist die der Geraden $\mathfrak{A}'$ bezüglich des Büschels E, H' entsprechende Involution eine hyperbolisch-gleichseitige und m' der im Endlichen liegende Doppelpunkt derselben. Die im Punkte m' auf $\mathfrak{A}'$ errichtete, somit von m' auf B' gefällte Normale, muss daher durch den Mittelpunkt c des im Büschel E, H' vorkommenden Kreises K gehen.

Aus denselben Gründen muss auch — mit Rücksicht auf die durch n' gehende zu A' parallele Asymptote $\mathfrak{A}'_1$ der Hyperbel H'

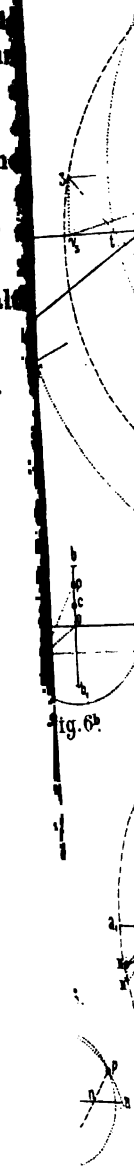
---

[1] Siehe H. Kortum's preisgekrönte Schrift: „Über geometrische Aufgaben dritten und vierten Grades." Bonn, 1869.

— die von n' auf A' gefällte Senkrechte ein Durchmesser Kreises K sein.

Betrachten wir schliesslich die der Geraden A' bezü E, H' zugehörige Involution. Von dieser ist ein conjugirtes Pu paar $a' a'_1$, und da A' zu einer Asymptote von H' parallel ist, der Centralpunkt o direct gegeben. Da hier o die Strecke halbirt, so resultirt unmittelbar, dass die halbe, durch o geh kleinste Sehne des Kreises K der Länge oa' und daher Radius der Hypothenuse eines aus den Katheten oa', oc struirten rechtwinkeligen Dreieckes gleich sein muss.

Hiemit ist die mitgetheilte Construction vollinhal bewiesen.



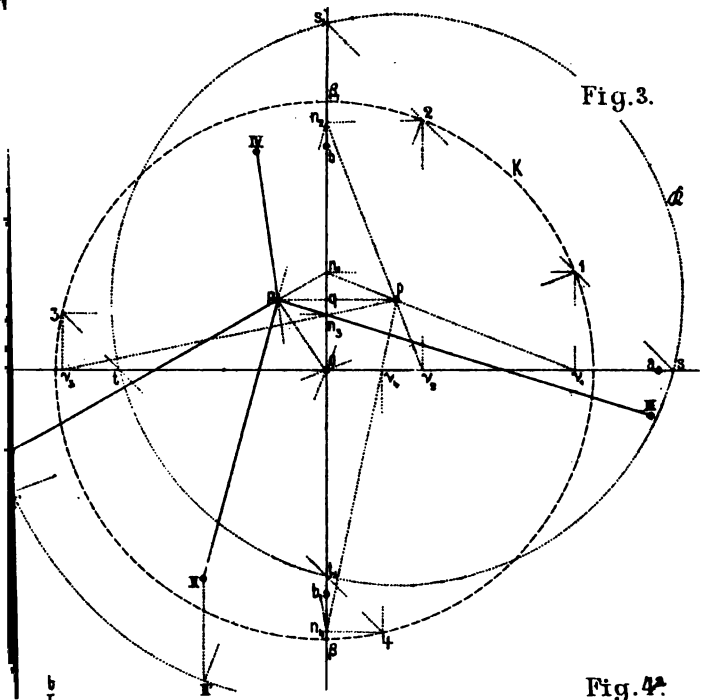


Fig.3.

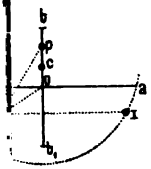


Fig.6b.

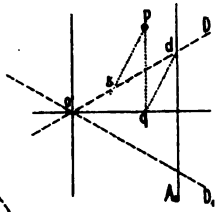


Fig.4a.

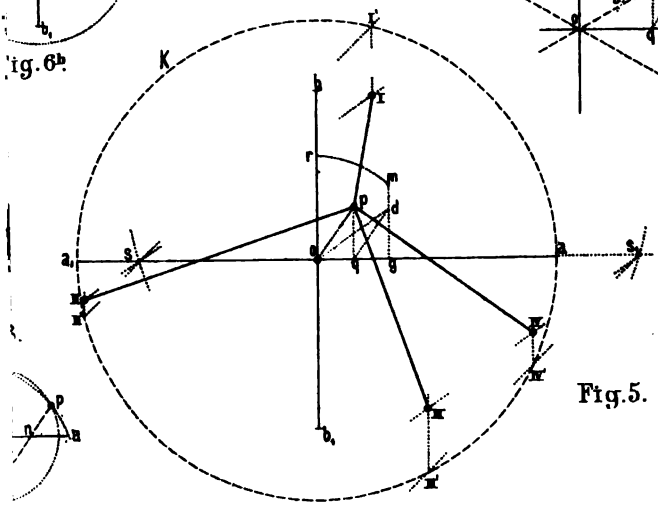


Fig.5.

Druck v. J. Barth in Wien.

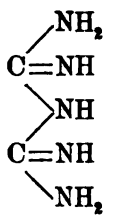
Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate.

Von **Alois Smolka.**

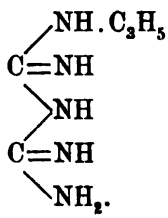
(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Diese Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, um zu erfahren, ob durch Einführung eines Alkyls mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome der Charakter der Biguanidderivate verändert werde, und wenn, in welcher Weise dies geschieht. Ich stellte zu diesem Zwecke das Allylbiguanid dar:



Biguanid = $C_2H_7N_5$,



Allylbiguanid = $C_5H_{11}N_5$.

Zur Darstellung wandte ich die Methode von Herth [1] an, nach welcher er sein einfaches Biguanid erhielt und nach der auch die übrigen alkylirten Biguanide dargestellt worden sind.

Im Biguanid können bekanntlich Metalle, wie Cu, Ni, Co an Stelle des Wasserstoffes treten; dadurch entstehen neue Basen, welche in vielfacher Beziehung ein interessantes Verhalten zeigen. Das Sulfat der Kupferverbindung des Biguanids eignet sich wegen seiner Unlöslichkeit besonders zum Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Derivate. Auch diesmal stellte ich daher zunächst das Allylbiguanidkupfersulfat dar und erhielt daraus in weiter unten zu beschreibender Weise die anderen Salze und Basen.

[1] Monatshefte für Chemie, I. 88.

I. Die kupferhältige Basis und ihre Verbindungen.

Allylbiguanidkupfersulfat. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wurde Kupfervitriol in Wasser gelöst und die Lösung mit fein zerriebenem Dicyandiamid in etwas grösserer als der berechneten Menge versetzt, nachdem sich das Dicyandiamid darin auflöste, wurde so viel wässeriges Allylamin (von etwa 40—45% $C_3H_5.NH_2$) zugesetzt, bis eine klare, dunkelblaue Flüssigkeit resultirte. In der Kälte veränderte sich diese Mischung nicht; als sie aber, im Rohr eingeschlossen, beiläufig fünf Stunden lang auf 100° erhitzt worden ist, schied sich ein fester, carminrother Körper aus der Flüssigkeit aus und letztere war darnach rosenroth gefärbt. Die ausgeschiedene Verbindung wurde nach dem Abfiltriren mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrt.

Aus dem Filtrat schied sich in dem Masse, als daraus Allylamin entwich, ein blass rosenrother Niederschlag aus; in alkalischen Flüssigkeiten ist nämlich das Allylbiguanidkupfersulfat, welches vorlag, leichter als in Wasser löslich; verflüchtigt sich aber das hier als Alkali wirkende Amin, so muss sich das Sulfat ausscheiden.

So viel konnte schon jetzt entnommen werden, dass das Allylbiguanidkupfersulfat, wenn es sich in der Hitze bildet, von dunklerer Farbe, dagegen lichter gefärbt ist, wenn es sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen abscheidet; ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das von mir beschriebene Isobutylbiguanidkupfersulfat.[1] Die Ausbeute an der neuen Verbindung ist eine der berechneten Menge nahe kommende, wie folgende Zahlen darthun:

2·710 Grm. $CuSO_4+5H_2O$ sollten nach der Gleichung:

$$2C_2H_4N_4+2C_3H_5.NH_2+CuSO_4=(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$$

4·7962 Grm. Allylbiguanidkupfersulfat geben. Thatsächlich wurden gefunden:

[1] Monatshefte für Chemie, IV. 819.

bei 100° ausgeschieden..... 4·0981 Grm. (wasserfrei),
aus den Mutterlaugen ..... 0·1320 „ „
zusammen. 4·2301 Grm. (wasserfrei),

das sind 88·18% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Zu den nachstehenden Analysen wurden bei 130° getrocknete, von verschiedenen Darstellungen herrührende Präparate genommen:

1. 0·2927 Grm. Substanz gaben 0·1570 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·0647 Grm. SO_4; im Filtrat vom $BaSO_4$ wurden mit Zn 0·043 Grm. Cu gefällt.

2. 0·2882 Grm. Substanz gaben 0·153 Grm. $BaSO_4$ oder 0·063 Grm. SO_4; das Filtrat vom $BaSO_4$ gab nach Fällung mit Zn 0·0418 Grm. Cu.

3. 0·1504 Grm. des Salzes gaben, nach Dumas verbrannt, bei 740·3 Mm. Druck und 16° Temperatur 41·5 Cctm. = = 0·04796 Grm. N.

4. 0·326 Grm. der Verbindung gaben nach der Verbrennung 0·3218 Grm. CO_2 = 0·0877 Grm. C und 0·1522 Grm. H_2O = 0·0169 Grm. H.

In Percenten:

Wasserfreies Allylbiguanidkupfersulfat = $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$

Verlangt:	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel:
C....27·19%;	26·92%;	—	—	—	—	—	26·92%;
H.... 4·98%;	5·19%;	—	—	—	—	—	5·19%;
N....31·72%;	—	31·89%;	—	—	—	—	31·89%;
Cu...14·36%;	—	—	14·62%;	14·50%;	—	—	14·56%;
SO_4..21·75%;	—	—	—	—	22·10%;	21·86%;	21·98%;

Wasserbestimmungen:

1. Die dunkelrothe, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrte Substanz, welche sich im Rohre bei 100° C. ausgeschieden hatte, verlor bei 130° nur unbedeutend an Gewicht, sie war daher wasserfrei.

2. 0·597 Grm. des in der Kälte aus den Mutterlaugen auskrystallisirten, hellrosenrothen Salzes verloren bei 130° 0·0245 Grm. = 4·10% H_2O. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4 + H_2O$ verlangt 3·92% H_2O.

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupfersulfat krystallisirt bei 100° in carminrothen, wasserfreien Körnern, aus kalten Lösungen hingegen scheidet es sich in hellrosenrothen, mikroskopischen Nadeln aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten; das Krystallwasser verliert es zwar schon bei 100—105°, jedoch sehr langsam; rascher geht das Entwässern bei 125—130° von statten. Eine Zersetzung findet bei 150° noch nicht statt. Das entwässerte Salz ist ungemein hygroskopisch. In Wasser ist die Verbindung fast unlöslich: 33·966 Grm. Lösung von 17° C. hinterliessen 0·0082 Grm. wasserfreies Salz, d. h. 100 Theile Wasser von 17° lösen 0·0245 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des entwässerten Salzes braucht 4079·3 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zu seiner Lösung. Siedendes Wasser nimmt beiläufig doppelt so viel Salz auf: 31·412 Grm. Lösung von 100° C. gaben 0·014 Grm. wasserfreies Salz, also lösen 100 Theile Wasser von 100° 0·0445 Theile Salz oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 2242·7 Theilen Wasser von 100° C. Setzt man dem Wasser eine geringe Menge von einer Mineralsäure zu, so löst sich darin das Allylbiguanidkupfersulfat auf, aber mit blauer Farbe, indem sich das betreffende Kupfersalz und daneben ein Salz des Allylbiguanids bildet. Auch in alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung etwas leichter; doch findet auch hier Zersetzung statt, bei welcher sich ein Alkalisulfat und die etwas leichter lösliche freie Kupferbasis bildet. Beim Erwärmen des Allylbiguanidkupfersulfats mit Barytsalzlösungen scheidet sich $BaSO_4$ aus, in der darüber stehenden dunkelvioletten Flüssigkeit ist das entsprechende Salz der Kupferbasis gelöst.

Allylbiguanidkupferchlorhydrat. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl + 2H_2O$.

Es wurde durch Erhitzen von äquivalenten Mengen des Allylbiguanidkupfersulfats mit Chlorbaryum in wässeriger Lösung am Wasserbade dargestellt. Nach dem Abfiltriren vom $BaSO_4$ und Einengen des dunkelvioletten Filtrates krystallisirte das Chlorhydrat beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure aus.

1. 0·328 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·0327 Grm. Ag und 0·1785 Grm. AgCl, zusammen = = 0·0549 Grm. Cl.

2. 0·4221 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·0796 Grm. Cu_2S, entsprechend 0·0636 Grm. Cu.

3. 0·1251 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 736·4 Mm. Barometerstand und 17·5° C. 37·1 CC. = 0·042433 Grm. N.

Wasserfreies Allylbiguanidkupferchlorhydrat = $= (C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl$

	verlangt:	gefunden:
N	33·62%	33·92%
Cu	15·23%	15·06%
Cl	17·05%	16·74%

Wasserbestimmung:

0·3587 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° 0·029 Grm. oder ..... 8·08% H_2O;
$(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl+2H_2O$ verlangt ..... 7·96% „

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupferchlorhydrat krystallisirt in rosenrothen, himbeerartigen Aggregaten. In Wasser löst es sich mit dunkelamethystrother Farbe leicht auf; die Lösung gibt mit Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Boraten (mit diesen nur bei starker Concentration und in der Kälte), Silicaten, Oxalaten, fixen Alkalien, nicht aber mit Ätzammoniak, licht rosenrothe Fällungen der betreffenden Salze der Kupferbasis, resp. des freien Allylbiguanidkupfers. Auch mit gelbem Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag. Durch Zink wird aus der wässerigen Lösung alles Cu gefällt. Ihr Krystallwasser entlässt die Verbindung leicht und vollständig bei 110° C. und färbt sich dabei dunkler; eine Zersetzung findet bei 140° noch nicht statt. In Alkohol ist das Allylbiguanidkupferchlorhydrat unlöslich.

Allylbiguanidkupfernitrat. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HNO_3$.

Dieses Salz wurde auf genau dieselbe Weise, wie das vorige, aus Allylbiguanidkupfersulfat und Baryumnitrat dargestellt. Es ist, wie ein angestellter Versuch zeigte, wasserfrei.

1. 0·3344 Grm. der trockenen Substanz gaben nach der Verbrennung 0·3102 Grm. CO_2, entsprechend 0·0846 Grm. C und 0·1475 Grm. H_2O, entsprechend 0·0164 Grm. H.

2. 0·5692 Grm. Substanz gaben 0·0955 Grm. Cu_2S = = 0·0763 Cu. Allylbiguanidkupfernitrat = $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HNO_3$

	Verlangt:	Gefunden:
C.....	25·56%	25·30%
H	4·69%	4·90%
Cu.....	13·51%	13·40%

Eigenschaften:

Das Salz bildet dunkelrosenrothe Krusten, ist in Wasser leicht löslich, doch etwas schwieriger als das Chlorhydrat der Kupferbasis. Die violette Lösung verhält sich gegen Reagentien genau so wie das Allylbiguanidkupferchlorhydrat. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Beim Erhitzen am Platinblech verglimmt es lebhaft und hinterlässt nach dem Glühen Kupferoxyd.

Allylbiguanidkupfer. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$.

Zum Zwecke der Darstellung dieser Verbindung wurde das Allylbiguanidkupfersulfat in schwefelsäurehältigem Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht und darauf mit überschüssigem Ätznatron versetzt. Die dunkle, rothviolette Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, wobei sich rosenrothe Nadeln aus ihr ausschieden.

Eine vorgenommene Bestimmung ergab, dass die Verbindung wasserfrei ist.

1. 0·2885 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3642 Grm. CO_2, entsprechend 0·09933 Grm. C und 0·1555 Grm. H_2O, entsprechend 0·01727 Grm. H.

2. 0·1360 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas bei 744·8 Mm. Druck und 18° C. Temperatur 48·4 CC. oder 0·0559 Grm. N.

3. 0·2154 Grm. Substanz gaben 0·0475 Grm. Cu_2S = 0·0391 Grm. Cu.

Allylbiguanidkupfer = $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$

	Verlangt:	Gefunden
C	34·94%	34·80%
H	5·82%	6·05%
N	40·77%	41·10%
Cu	18·46%	18·15%

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupfer krystallisirt in dunkelrosenrothen Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich. 36·244 Grm. einer bei 18° C. gesättigten Lösung enthielten 0·125 Grm. der Verbindung, d. h. 100 Theile Wasser von 18° lösen 0·346 Theile Substanz oder 1 Theil der Verbindung löst sich in 288·9 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 27·658 Grm. einer Lösung von 100° C. hinterliessen dagegen 0·166 Grm. Allylbiguanidkupfer, d. h. 100 Theile Wasser vor 100° lösen 0·604 Theile Substanz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 165·6 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Metallchloride ($MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, Fe_2Cl_6 etc.) werden von einer Allylbiguanidkupferlösung als Hydroxyde gefällt, während Allylbiguanidkupferchlorhydrat in Lösung bleibt. Die Verbindung ist daher eine kräftige Basis, was auch noch aus dem Umstande hervorgeht, dass deren Lösung begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, wobei aus ihr das Allylbiguanidcarbonat als blassrother Niederschlag ausfällt, der sich unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln zusammengesetzt zeigt.

Über 130° erhitzt, färbt sich das Allylbiguanidkupfer dunkler und fängt dabei an, nach Allylamin riechende Dämpfe auszustossen; beim Erhitzen am Platinblech entwickelt sie solche Dämpfe reichlicher und hinterlässt schliesslich CuO.

II. Die kupferfreie Basis und ihre Verbindungen.

Neutrales Allylbiguanidsulfat. $(C_5H_{11}N_5)_2.H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung, wie überhaupt aller beschriebenen Allylbiguanidsalze wurde genau wie bei den bereits früher beschriebenen alkylirten Biguaniden angegeben, verfahren. Hier wurde also das Allylbiguanidkupfersulfat mit

Wasser zerrieben, das zerriebene Salz aufgeschlämmt, die Suspension am Wasserbade erwärmt und längere Zeit hindurch Schwefelwasserstoff in dieselbe eingeleitet. Nach dem Abfiltriren vom CuS wurde das Filtrat verdunstet und die erhaltene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt.

0·2695 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° C. 0·063 Grm. ..... $2 \cdot 34\%$ H_2O;
$(C_5H_{11}N_5)_2 . H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt ..... $2 \cdot 31\%$ „

1. 0·5325 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·324 Grm. $BaSO_4 = 0 \cdot 1335$ Grm. SO_4.

2. 0·1560 Grm. der entwässerten Verbindung gaben, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 732·6 Mm. Barometerstand und 19° C. Temperatur 51·2 CC. oder 0·05796 Grm. N.

Wasserfreies Allylbiguanidsulfat $= (C_5H_{11}N_5)_2 . H_2SO_4$

	Verlangt:	Gefunden:
N	$36 \cdot 84\%$	$37 \cdot 15\%$
SO_4	$25 \cdot 26\%$	$25 \cdot 07\%$

Eigenschaften:

Das neutrale Allylbiguanidsulfat krystallisirt in wasserhellen Prismen mit schiefen Endflächen, verwittert an der Luft und über Schwefelsäure nicht und verliert bei 100° C. leicht und vollständig sein Krystallwasser. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt; sie reagirt neutral. Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Salz, stösst dann nach Allylamin riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich sehr wenig einer leicht verbrennlichen Kohle.

Saures Allylbiguanidsulfat. $(C_5H_{11}N_5) . H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Es wurde aus dem neutralen Sulfat durch Zufügen der nöthigen Menge von titrirter Schwefelsäure und Concentration der erhaltenen Lösung am Wasserbade dargestellt. Die eingeengte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure syrupdick, krystallisirte aber erst nach mehreren Wochen.

0·6235 Grm. des über Schwefelsäure aufbewahrten Salzes verloren bei 110° 0·0218 Grm. H_2O ..... $3 \cdot 50\%$ H_2O;
$(C_5H_{11}N_5) . H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt ..... $3 \cdot 63\%$ „ .

1. 0·6017 Grm. der wasserfreien Verbindung lieferten 0·592 Grm. $BaSO_4 = 0·2439$ Grm. SO_4.

2. 0·1754 Grm. der entwässerten Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 726 Mm. Druck und 20·5 C. Temperatur 46·6 CC. = 0·052009 Grm. N.

Das wasserfreie saure Allylbiguanidsulfat =

$$(C_5H_{11}N_5).H_2SO_4$$

	Verlangt:	Gefunden:
N.....	29·29%	29·65%
SO_4.....	40·17%	40·54%

Eigenschaften:

Das Salz krystallisirt nur schwierig in glashellen Blättern, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist sehr leicht in Wasser löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer; von Alkohol wird sie gefällt. Beim Erhitzen am Platinblech zeigt das saure Sulfat dasselbe Verhalten wie das neutrale.

Neutrales Allylbiguanidchlorhydrat. $(C_5H_{11}N_5).HCl$.

Das Salz wurde durch Umsetzen der nöthigen Mengen von Allylbiguanidsulfat und Chlorbaryum dargestellt.

Das aus Wasser umkrystallisirte und über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachte Salz verlor bei 110° C. nur eine Spur an Gewicht und ist daher wasserfrei.

1. 0·579 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·0066 Grm. Ag und 0·4562 Grm. AgCl, zusammen 0·11433 Grm. Cl entsprechend.

2. 0·1482 Grm. des Salzes gaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 730·6 Mm. Druck und 19° C. Temperatur 52·3 CC. = 0·059042 Grm. N.

Für neutrales Allylbiguanidchlorhydrat = $(C_5H_{11}N_5).HCl$

	Berechnet:	Gefunden:
N.....	39·44%	39·84%
Cl	20·00%	19·87%

Eigenschaften:

Durchsichtige Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösung besitzt neutrale Reaction. Beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der heftige Geruch nach Allylcarbylamin auf. Mit $PtCl_4$ gibt die alkoholische Lösung keinen Niederschlag, auch nach Zusatz von Äther nicht. Beim Erhitzen am Platinblech verhält sich das Salz wie das Sulfat.

Saures Allylbiguanidchlorhydrat.

$(C_5H_{11}N_5).2HCl.$

Es wurde aus dem neutralen Chlorhydrat durch Zusatz der berechneten Menge titrirter Salzsäure erhalten. Die am Wasserbade eingeengte Lösung bildete beim Stehen über Schwefelsäure einen zähen Syrup, aus dem sich auch nach vielen Wochen keine Krystalle erhalten liessen. Der Syrup wurde in starkem Alkohol aufgenommen; nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung blieben endlich Krystalle zurück.

Eine Wasserbestimmung ergab ein negatives Resultat.

1. 0·3024 Grm. Substanz gaben 0·0174 Grm. Ag und 0·3623 Grm. AgCl, zusammen 0·09534 Grm. Cl entsprechend.

2. 0·1427 Grm. des Salzes lieferten nach der Methode von Dumas bei 734·6 Mm. Druck und 20° C. Temperatur 39·9 CC = = 0·045136 Grm. N.

Das saure Allylbiguanidchlorhydrat = $(C_5H_{11}N_5).2HCl$

	Verlangt:	Gefunden:
N.....	31·25%	31·63%
Cl	31·70%	31·53%

Eigenschaften:

Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, durchsichtigen kleinen Prismen, welche an der Luft bald zerfliessen. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen am Platinblech zeigt es dasselbe Verhalten, wie das neutrale Chlorhydrat.

Allylbiguanid. $C_5H_{11}N_5 = C_2H_6N_5 — C_3H_5$.

Die freie Basis wird erhalten, wenn man aus der Lösung ihres normalen Sulfates die Schwefelsäure mit titrirtem Barytwasser ausfällt, oder wenn man das Allylbiguanidkupfer in heissem Wasser suspendirt und längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitet.

Nach dem Abfiltriren vom $BaSO_4$, resp. CuS, verdunstet man die Lösung am besten im Vacuum über Schwefelsäure, weil sie an der Luft äusserst begierig Kohlensäure anzieht.

Im Vacuum concentrirte sich die Lösung zu einem dicken Syrup, an welchem aber nach zweimonatlichem Stehen keine Spur einer Krystallisation zu erkennen war. Nach dem Auflösen des Syrups in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine undeutlich krystallinische, äusserst leicht zerfliessliche Masse; von einer Analyse dieser Substanz konnte um so eher abgesehen werden, als die Zusammensetzung ihrer Salze, sowie die den übrigen Biguaniden analoge Synthese derselben daran nicht zweifeln lassen, dass hier wirklich das Allylbiguanid vorlag.

Die wässerige Lösung des Allylbiguanids reagirt stark alkalisch, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an, treibt Ammoniak aus Ammonsalzen aus, gibt mit Metalloxyden Niederschläge von Hydroxyden, kurz, die Verbindung ist eine sehr starke, in ihrem Verhalten den übrigen bekannten Biguaniden sehr ähnliche Basis. Beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der durchdringende Geruch nach Allylcarbylamin ein, woraus zu schliessen ist, dass sich das Alkyl in einer Amidgruppe befindet.

Was den chemischen Charakter des Allylbiguanids und der kupferhältigen Basis anbelangt, ist zu bemerken, dass diese Verbindungen in ihrem Verhalten genau den übrigen Biguaniden und Kupferbiguaniden entsprechen; denn die Löslichkeitsverhältnisse des Allylbiguanidkupfers und seiner Salze,

sowie das darin begründete Verhalten dieser Verbindungen gegen Reagentien lassen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Baryumsalze nicht verkennen.

Durch Austritt des Kupfers aus der Basis geht wie bei den anderen bekannten Biguaniden der erdalkaliartige Charakter des Allylbiguanidkupfers in einen alkaliartigen über, und zwar könnte auch das Allylbiguanid wieder am besten in Bezug auf sein chemisches Verhalten mit dem Natrium verglichen werden, insofern als seine Salze gleich den Natriumsalzen weder von Platinchlorid noch von Weinsäure gefällt werden.

Durch den Eintritt eines Allyls mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome wird darnach der chemische Charakter des Biguanids nicht geändert.

Über einige Salze der Pikraminsäure.

Von **Alois Smolka.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Die pikraminsauren Salze sind wenig gekannt; ich stellte zum Zwecke ihres Studiums einige derselben dar und gebe hiemit ihre kurze Beschreibung. Die Darstellung geschah in zweierlei Weise: die unlöslichen Salze wurden durch Fällung, die löslichen durch Auflösen des betreffenden Carbonates in Pikraminsäure erhalten.

Pikraminsaures Natrium.

$$Na(C_6H_4N_3O_5) + H_2O.$$

Es wurde durch Eintragen der berechneten Menge von Na_2CO_3 in wässerige Pikraminsäure dargestellt. Die tiefrothe Lösung gab keine schönen Krystalle; auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden nur dunkelrothe, krystallinische Krusten erhalten.

1. 0·6735 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren nach dem Trocknen bei 120° 0·0505 Grm. = 7·50% H_2O; bei einer anderen Bestimmung wurden 7·66% H_2O erhalten. Die Rechnung verlangt für 1 Molekül 7·53% H_2O.
2. 0·8675 Grm. entwässerter Substanz gaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 0·2725 Grm. Na_2SO_4 = 0·0881 Grm. = 10·16% Na; bei einer anderen Bestimmung resultirten nach derselben Methode 10·19% Na.
3. 0·2325 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten nach der Methode von Dumas bei 15° C. und 739 Mm. Druck 37·4 CC. = 0·0433 Grm. N. Wasserfreies pikraminsaures Natrium = $Na(C_6H_4N_3O_5)$

	Verlangt	Gefunden
Na	10·41%	10·18%
N	19·00	18·62 .

Eigenschaften: Dunkelrothe, krystallinische Krusten; verliert bei 115—120° das Krystallwasser; beim langsamen Erhitzen über 150° findet ruhige Zersetzung statt, beim raschen Erhitzen erfolgt eine heftige Explosion. Bei 15·5° C. löst sich 1 Theil des wasserfreien Salzes in 48·63 Theilen Wasser, oder 100 Theile Wasser von dieser Temperatur lösen 2·06 Theile des wasserfreien Salzes; in heissem Wasser löst es sich sehr leicht auf.

Pikraminsaures Magnesium.

$Mg(C_6H_4N_3O_5)_2 + 3H_2O$.

Die Darstellung geschah durch Kochen der äquivalenten Mengen von basischem Magnesiumcarbonat und Pikraminsäure mit Wasser und Krystallisation des stark eingeengten Filtrates.

1. 0·0736 Grm. des exsiccatortrockenen Salzes verloren bei 110° 0·086 Grm. $H_2O = 11·68\%$. $Mg(C_6H_4N_3O_5)_2 + 3H_2O$ verlangt 11·39% H_2O.
2. 1·261 Grm. des entwässerten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 und Fällung des $MgSO_4$ 0·323 Grm. $Mg_2P_2O_7 = 0·0698$ Grm. $= 5·54\%$ Mg; bei einer anderen Analyse wurden auf dieselbe Weise 5·62% Mg gefunden.
3. 0·188 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 17° C. und 727·5 Mm. Druck 33·6 CC. = 0·038 Grm. N.

Wasserfreies pikraminsaures Magnesium = $Mg(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Mg	5·71%	5·58%
N	20·00	20·23 .

Eigenschaften: Dunkelrothbraune, kleine Blättchen, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren, über 140° sich aber zersetzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich: 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° C. in 17·9 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur lösen

5·5842 Theile des wasserfreien Salzes; in heissem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend grösser.

Pikraminsaures Zink.

$$Zn(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O.$$

Durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $ZnCl_2$ wurde dieses Salz als eigelber Niederschlag erhalten.

1. 0·3997 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 115° 0·0156 Grm. = 3·90% H_2O ab. Der Theorie nach sind für 1 Molekül Krystallwasser 3·76% H_2O nothwendig.
2. Das Salz wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, das $ZnSO_4$ mit Na_2CO_3 gefällt und das Zn als ZnO gewogen.
   0·8094 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0·1376 Grm. ZnO = 0·1104 Grm. Zn.
3. 0·351 Grm. des entwässerten Salzes lieferten nach der Methode von Dumas 56·8 CC. = 0·0639 Grm. N (bei 22·5° C. und 736·5 Mm. Barometerstand).

Für wasserfreies pikraminsaures Zink = $Zn(C_6H_4N_3O_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Zn	14·10%	13·64%
N	18·22	18·20

Eigenschaften: Das Salz stellt ein gelbes Pulver vor, das unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehend erscheint. Im wasserfreien Zustande ist es grüngelb gefärbt. Beim langsamen Erhitzen findet zwischen 140—150° ruhige Zersetzung statt. In Wasser ist es sehr schwer löslich: 100 Theile Wasser von 23° C. lösen 0·017 Grm. Salz oder: 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 23° C. in 5890·5 Theilen Wasser. — 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0543 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil desselben bedarf 1842·2 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Pikraminsaures Cadmium.

$$Cd(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O.$$

Das pikraminsaure Cadmium wurde durch Kochen von Pikraminsäure mit überschüssigem Cadmiumcarbonat erhalten. Nach dem Erkalten des Filtrates schied sich das Salz in Nadeln aus.

1. 0·2967 Grm. des exsiccatortrockenen Salzes verloren bei 115° C. 0·011 Grm. = 3·71% H_2O; für $Cd(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O$ verlangt die Rechnung 3·54% H_2O.
2. 0·6543 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2644 Grm. $CdSO_4$ = 0·1424 Grm. Cd.
3. 0·307 Grm. der entwässerten Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 19° C. und 734·2 Mm. Druck 46·0 CC. = 0·0522 Grm. N. Wasserfreies pikraminsaures Cadmium = $Cd(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Cd	22·05%	21·76%
N	16·54	16·89 .

Eigenschaften: Grüngelbe Nadeln, nach dem Entwässern grün werdend; beim langsamen Erhitzen auf etwa 140° zersetzt sich das Salz ruhig und färbt sich dabei braun. In Wasser ist es schwer löslich: bei 23° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0823 Theile wasserfreies Salz oder 1 Theil Salz löst sich in 1215 Theilen Wasser. Bei 100° C. lösen 100 Theile Wasser 0·3144 Theile Salz, d. h. 1 Theil des wasserfreien Salzes bedarf 318 Theile Wasser von dieser Temperatur zu seiner Lösung.

Pikraminsaures Quecksilberoxydul. $Hg_2(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Es wurde durch Fällung von Quecksilberoxydulnitrat mit pikraminsaurem Magnesium erhalten.

1. Die exsiccatortrockene Substanz verlor bei 115° nur eine Spur an Gewicht; das Salz ist daher wasserfrei.
2. 0·4205 Grm. des trockenen Salzes gaben nach der Dumas' schen Methode bei 18·5° C. und 731·9 Mm. Barometerstand 38·0 CC. = 0·043 Grm. = 10·24% N. $Hg_2(C_6H_4N_3O_5)_2$ verlangt 10·56% N.

Eigenschaften: Ein zinnoberrothes Pulver, welches unter dem Mikroskop körnig-krystallinisch erscheint. Beim Erhitzen auf 120° färbt es sich dunkler und verliert bei dieser Temperatur 8·72% an Gewicht, was etwa 4 Molekülen Krystallwasser gleich-

käme (Rechnung hiefür 8·41%); es enthält dann aber nur 8% N (gegen 10·56% der Theorie). Über 120° erhitzt, wird das Salz noch dunkler und nimmt dabei stetig an Gewicht ab; es erleidet somit schon bei 120° eine Zersetzung. In Wasser ist das pikraminsaure Quecksilberoxydul so gut wie unlöslich; denn bei 17·5° C. lösen 100 Theile Wasser blos 0·0048 Theile Salz, oder 1 Theil Salz löst sich in 21010 Theilen Wasser — und 100 Theile Wasser von 100° C. nehmen 0·008 Theile des Salzes auf, oder 1 Theil desselben bedarf 12481 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung. Dem entspricht auch die Erscheinung, dass sich siedendes Wasser, mit pikraminsaurem Quecksilberoxydul in Berührung, kaum merklich färbt, während andere Salze sofort wenigstens orangegelbe Lösungen geben.

Pikraminsaures Quecksilberoxyd:
$Hg(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O$.

Dieses Salz wurde durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $HgCl_2$ als rothbrauner Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine ockergelbe Farbe angenommen hatte.

1. 0·8032 Grm. der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz aufbewahrten Substanz verloren bei 115° C. 0·0247 Grm. = 3·08% H_2O. $Hg(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O$ verlangt 2·93% H_2O.
2. 0·2618 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben nach der Methode von Dumas bei 21·5° C. und 729·4 Mm. Barometerstand 33·7 CC. = 0·0377 Grm. = 14·39% N.
   $Hg(C_6H_4N_3O_5)_2$ verlangt 14·10% N.

Eigenschaften: Das pikraminsaure Quecksilberoxyd stellt ein ockergelbes Pulver vor, welches unter dem Mikroskop feine Nadeln zeigt, und das im wasserfreien Zustande etwas dunkler gefärbt ist. Bei allmäligem Erhitzen auf 140—145° zersetzt es sich ruhig unter Braunfärbung. In Wasser ist es nur wenig löslich: 100 Theile Wasser von 18° C. lösen 0·032 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil desselben löst sich in 3172·6 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0802 Theile des wasserfreien Salzes, d. h. 1 Theil Salz bedarf 1151 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Pikraminsaures Blei.

$Pb(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Beim Versetzen von pikraminsaurem Magnesium mit Bleizucker entsteht ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser mit rubinrother Farbe löst und beim Erkalten dieser Lösung in feinen Nadeln krystallisirt.

Eine Wasserbestimmung ergab, dass diese Nadeln wasserfrei sind.

1. 0.763 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·383 Grm. $PbSO_4 = 0·26165$ Grm. Pb.
2. 0·406 Grm. Salz gaben nach der Methode von Dumas bei 18°C. und 713·6 Mm. Barometerstand 52·7 CC. = 0·0583 Grm. N. Pikraminsaures Blei = $Pb(C_6H_4N_3O_5)_2$.

	Verlangt	Gefunden
Pb.....	34·33%	34·29%
N.....	13·93	14·36 .

Eigenschaften: Rothbraune, feine Nadeln, die sich beim allmäligen Erhitzen zwischen 140—150° C. ruhig zersetzen. 100 Theile Wasser von 20·5° C. lösen 0·038 Grm. Salz, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 2632·8 Theilen Wasser von der bezeichneten Temperatur. — 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·067 Theile Salz oder 1 Theil Salz löst sich in 1494·6 Theilen siedenden Wassers.

Pikraminsaures Mangan.

$Mn(C_6H_4N_3O_5)_2 + 2H_2O$.

Das Salz wurde durch Kochen von $MnCO_3$ mit wässeriger Pikraminsäure dargestellt; aus dem eingeengten, blutrothen Filtrat krystallisirte dann die Verbindung heraus.

1. 0·670 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° C. 0·0502 Grm. = 7·49% H_2O und ein andermal gaben 0·5565 Grm. Salz 0·041 Grm. = 7·37% H_2O, im Mittel also 7·43%. $Mn(C_6H_4N_3O_5)_2 + 2H_2O$ verlangt 7·39% H_2O.
2. 0·6198 Grm. des wasserfreien Salzes gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Fällung des $MnSO_4$ mit Schwefelammonium 0.1166 Grm. MuS = 0·0737 Grm. Mn.

3. 0·247 Grm. der entwässerten Verbindung gaben nach der Methode von Dumas bei 19° C. und 731 Mm. Druck 41·0 CC. = 0·0463 Grm. N.

Wasserfreies pikraminsaures Mangan = $Mn(C_6H_4N_3O_5)_2$.

	Verlangt	Gefunden
Mn	12·20%	11·89%
N	18·63	18·75

Eigenschaften: Das pikraminsaure Mangan krystallisirt in feinen, dunkelstahlgrünen, glänzenden Nadeln, die zu himbeerartigen Aggregaten vereinigt auftreten; zerrieben, bilden sie ein braunrothes Pulver. Das Krystallwasser entweicht bei 115—120°, über 150° findet Zersetzung statt. 100 Theile Wasser von 19° C. lösen 1·0261 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren bedarf 97·46 Theile Wasser von dieser Temperatur zu seiner Lösung; in heissem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend grösser.

Pikraminsaures Kobalt.

$Co(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Es wurde durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $CoCl_2$ dargestellt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ist wasserfrei.

1. 0·469 Grm. des Salzes gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·156 Grm. $CoSO_4$ = 0·0591 Grm. Co.
2. 0·3555 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 15·5° C. und 745·6 Mm. Druck 55·5 CC. = = 0·0647 Grm. N.

Für pikraminsaures Kobalt = $Co(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Berechnet	Gefunden
Co	12·89%	12·61%
N	18·48	18·20

Eigenschaften: Ein erbsengelber, amorpher Niederschlag, der sich über 140° C. unter Zersetzung dunkler färbt. In Wasser ist das Salz fast unlöslich: 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0308 Grm. Salz oder 1 Theil des Salzes löst sich in 3292·8 Theilen siedenden Wassers.

Pikraminsaures Nickel.

$Ni(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Die Darstellung geschah durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $NiSO_4$.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

1. Zur Nickelbestimmung wurde die Verbindung mit Schwefelsäure abgeraucht, das $NiSO_4$ mit NaOH gefällt und als NiO gewogen. 0·6563 Grm. Substanz gaben 0·1077 Grm. NiO = 0·0869 Grm. Ni.
2. 0·3615 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 17·5° C. und 727·2 Mm. Barometerstand 57·8 CC. = 0·0653 Grm. N.

Pikraminsaures Nickel = $Ni(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Ni.....	12.89%	13·25%
N	18·48	18·06 .

Eigenschaften: Ein dunkelolivengrünes, amorphes Pulver. Zwischen 140—145° beginnt sich das Salz zu zersetzen und färbt sich dabei braungrün; in Wasser ist es noch etwas schwerer löslich, als das Kobaltsalz; denn 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0286 Theile Salz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 3532·5 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Die beschriebenen pikraminsauren Salze besitzen verschiedene Farben und geben je nach ihrer Löslichkeit dunkelblutrothe bis hellorange gefärbte Lösungen. Beim langsamen Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa 150° C. ruhig und verlieren dabei stetig an Gewicht; erfolgt aber dieses Erhitzen rasch, so tritt Explosion ein, am heftigsten bei dem Natrium- und Bleisalz. Schlag bewirkt keine Explosion. Beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure findet ebenfalls eine ruhige Zersetzung statt. Das Krystallisationsvermögen der beschriebenen Salze ist kein namhaftes; am schönsten und leichtesten krystallisirt noch das Mangansalz beim freiwilligen Verdunsten der Lösung.

Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils.

Von **Th. Morawski** und **J. Klaudy.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Im LXXVII. Bande der Annalen der Chemie, S. 277, beschrieb Gottlieb das von ihm bei Einwirkung von Citraconsäure auf Anilin erhaltene Citraconanil und das Citraconjodanil. Das letztere wurde dargestellt durch Einwirkung von Citraconsäure auf Parajodanilin. Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Gottlieb die Ansicht aus, dass es kaum zu bezweifeln sei, dass auch Chlor-, Brom- und Nitranilin ganz ähnliche Resultate geben müssten. Um zu Halogensubstitutionsproducten zu gelangen, konnte aber auch der Weg eingeschlagen werden, dass man auf Citraconanil Halogene einwirken lässt und versuchten wir es auf diese Weise zu derartigen Verbindungen zu gelangen. Die Einwirkung von Cl und Br war auch besonders deshalb von Interesse, weil sich unmittelbar die Frage aufwarf, ob die genannten Elemente leichter auf dem Citraconsäurerest oder substituirend auf die Wasserstoffatome des Anilins einwirken würden.

Citraconanil und Chlor.

Reines Citraconanil wurde in viel Wasser (10 Grm. in 500 CC. Wasser) vertheilt und solange Chlor eingeleitet, bis über Nacht die Flüssigkeit den Geruch nach freiem Chlor beibehalten hatte. Die feinen Nadeln des Citraconanils verwandeln sich dabei in eine etwas krümliche, zähe Masse, die beim Auswaschen auf dem Filter mehr oder weniger zusammenbäckt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz in heissem Alkohol gelöst und die Lösung abkühlen gelassen. Es schied sich nun in feinen Nadeln eine schön weisse Verbindung ab, welche im

getrockneten Zustande atlasartigen Glanz zeigte. Aus dem Filtrate wurde durch Abdampfen wohl noch eine kleine Menge derselben Verbindung erhalten, jedoch verfärbte sich diese Flüssigkeit allmälig in dunkelroth und gab einen dickflüssigen Rückstand. Durch Destillation dieses Rückstandes mit Wasser wurde ein öliges Destillat erhalten, welches nach allen seinen Eigenschaften als eines der flüssigen Chloraniline sich erwies. Es geht hieraus hervor, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Citraconanil theilweise Zerlegung desselben stattfindet. Die Hauptmenge des Citraconanils war aber doch in das obenerwähnte, nadelförmig krystallisirende Product übergegangen. Um dieses zu reinigen wurde ein wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vorgenommen bis der ursprünglich von einer Krystallisation zur anderen zunehmende Schmelzpunkt bei 114, 5° constant wurde. Auch durch vorsichtige Sublimation lässt sich diese Verbindung reinigen und wird in diesem Falle in langen glasglänzenden Nadeln erhalten.

Über Schwefelsäure in vacuo getrocknet, gab die Substanz folgende analytische Daten:

0·3232 Grm. gaben 0·1110 Grm. H_2O und 0·7144 Grm. CO_2.

0·3881 Grm. gaben 0·2342 Grm. AgCl und 0·0040 Grm. Ag.

0·3439 Grm. gaben 19·4 CC. N bei 19° C. und 750·5 Mm. Barometerstand.

0·3921 Grm. gaben 22·5 CC. N bei 18° C. und 741 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_8ClNO_2$	Gefunden
C	59·59	60·27
H	3·61	3·81
Cl	16·02	15·26
N	6·32	6·45 u. 6·39

Zur weiteren Bestätigung, dass die untersuchte Substanz ein Citraconchloranil sei, wurde eine Zersetzung derselben mit Ammoniak versucht und wurde zu diesem Zwecke die Verbindung in Ammoniakflüssigkeit vertheilt. Beim Erhitzen löste sich dieselbe vollständig auf und wurden die beim Kochen auftretenden Dämpfe in einem Kühler aufgefangen.

Bald traten in der Kühlröhre weisse Krystalle auf, deren Bildung neuerdings erfolgte, als in den Destillirkolben wieder Ammoniak eingetragen wurde. Neuer Zusatz von Ammoniak und andauerndes Kochen wurden nun so lange fortgesetzt, als noch in der Kühlröhre Krystallabscheidungen stattfanden. Das mit dem Wasserdampfe übergegangene Product wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es zeigte einen an Anilin erinnernden Geruch, und aus Alkohol umkrystallisirt liess die Verbindung deutlich die Gestalt von Octaedern erkennen. Der Schmelzpunkt wurde bei 69° gefunden. Die Analyse des Körpers ergab folgende Daten:

0·1832 Grm. gaben 0·2038 Grm. AgCl und 0·0024 Grm. Ag entsprechend 27·94% Cl, während das Monochloranilin C_6H_6ClN 27·84% enthält.

Das Zersetzungsproduct des Citraconchloranils ist also Chloranilin, und zwar, wie aus obigen Eigenschaften hervorgeht, Parachloranilin, dessen Schmelzpunkt mit 70° angegeben wird. Demnach wäre das Einwirkungsproduct des Chlors auf Citraconanil näher zu bezeichnen als Citraconparachloranil.

Der Inhalt des Destillirkolbens wurde gleichfalls einer Untersuchung unterzogen, um zu finden, ob die Citraconsäure nicht etwa bei dieser Zersetzung des Citraconparachloranils durch Ammoniak eine Veränderung erlitten habe. Zu diesem Behufe wurde das Blei- und Silbersalz dargestellt und das Verhalten der Säure beim Abdampfen beobachtet. Bei diesem letzteren Versuche wurden die stechenden Dämpfe des Citraconsäureanhydrites deutlich wahrgenommen, wie sie immer auftreten, wenn man eine Citraconsäurelösung auf dem Wasserbade verdampft.

Blei- und Silbersalze stimmten in den Eigenschaften vollkommen überein mit denjenigen der Citraconsäuresalze und die Metallbestimmungen führten auch zu Zahlen, welche den Metallgehalten dieser Salze entsprechen.

Das Bleisalz ist körnig, krystallinisch und gaben 0·7246 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0·1557 Grm. PbO und 0·3022 Grm. Pb, woraus sich ein Bleigehalt von 61·56% Pb berechnet, gegen 61·79% Pb theoretisch.

Das Silbersalz, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gab farblose Nadeln und lieferten 0·3668 Grm. bei 100° getrockneter

Substanz unter Verglimmen 0·2286 Grm. Ag entsprechend 62·15% Ag, während die Theorie 62·78% erfordert. Die Salze sind daher reine citraconsaure Salze.

Es geht sonach aus diesen Versuchen hervor, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf Citraconanil die Substitution eines Wasserstoffatomes im Anilinreste bewirkt, hingegen aber den Rest der Citraconsäure unverändert lässt.

Citraconsäure und Brom.

Wenn man auf ein Molekül Citraconanil, in Wasser vertheilt, eine zwei Atomen entsprechende Brommenge einträgt, so wird das Brom begierig aufgenommen unter reichlicher Bildung von HBr. Das hiebei zu gewärtigende Monobromsubstitutionsproduct wurde in ganz ähnlicher Weise wie das oben beschriebene Chlorsubstitutionsproduct abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet glänzend weisse Nadeln. Die Analyse des gereinigten Productes ergab aber immer einen um 1—2% höheren Bromgehalt als der angedeuteten Verbindung entspricht, und konnten wir auf diesem Wege kein reines Monobromsubstitutionsproduct erhalten. Schmelzpunkt 118° C.

Wir versuchten daher Brom in solcher Menge zur Einwirkung zu bringen, als leicht von dem Citraconanil aufgenommen wird.

Vertheilt man, wie bei den Versuchen mit Chlor, das Citraconanil in Wasser und trägt dann soviel Brom ein, dass auf ein Molekül Citraconanil vier Atome Br entfallen, so wird das Brom von dem Citraconanil rasch und vollständig aufgenommen und eine kleine, frei bleibende Brommenge lässt sich dann leicht durch Erwärmen vertreiben. Das Einwirkungsproduct des Broms bildet eine zähe Masse, die jedoch bald fest wird. Löst man die Reactionsmasse in heissem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten desselben blendend weisse Nadeln aus, welche dann ziemlich bedeutender Alkoholmengen bedürfen, um sich neuerdings zu lösen.

Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt zeigen sie einen constanten, bei 178° C. liegenden Schmelzpunkt.

Sehr vorsichtig der Sublimation unterworfen, bleibt die Verbindung unzersetzt, bei etwas zu raschem Erwärmen findet Verfärbung und Zersetzung statt.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Product gab folgende analytische Daten:

0·3220 Grm. Substanz gaben 0·0642 Grm. H_2O und 0·4590 Grm. CO_2.

0·3084 Grm. Substanz gaben 0·0583 Grm. H_2O und 0·4373 Grm. CO_2.

0·5041 Grm. Substanz gaben 0·5321 Grm. AgBr und 0·0073 Grm. Ag.

0·3679 Grm. Substanz gaben 13·2 CC. N bei 20° C. und 750·5 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_2NO_2$	Gefunden
C.....	38·26%	38·77% u. 38·65%
H	2·03	2·21 u. 2·10%
Br.....	46·37	45·96
N	4·06	4·03

Das eben beschriebene nadelförmige Product ist demnach ein Bibromcitraconanil.

Es war nun weiter zu untersuchen, ob beide eingetretenen Bromatome Benzolwasserstoff ersetzten oder ob auch eine Substitution im Citraconsäurerest stattgefunden hat. Diese Frage zu entscheiden, wurde das getrennte Product anhaltend mit Ammoniak gekocht.

Bei Anwendung von Ammoniak verlief die Zerlegung glatter als bei Verwendung von Natronlauge oder Barythydrat, wesshalb wir zu unseren Versuchen immer das erstere benützten. Das Kochen geschah unter wiederholter Erneuerung des Ammoniaks durch circa 48 Stunden am Kühler.

Im Kühlrohre traten bald weisse Krystalle auf, während sich im Kolben nicht unbeträchtliche Mengen harzartiger Substanz bildeten. Das Kochen wurde erst unterbrochen als sich keine neuen Krystallbildungen in der Kühlröhre mehr zeigten. Die im Destillate enthaltenen Kryställchen wurden aus Äther umkrystallisirt und zeigten oktaedrische Gestalt. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 60° C. und das Verhalten gegen Säuren stimmte vollkommen mit demjenigen des Parabromanilins.

0·3259 Grm. gaben 0·3421 Grm. AgBr und 0·0069 Grm. Ag entsprechend 46·23% Br. Die Formel C_6H_6BrN erfordert 46·78% Br.

Es wurde sonach nur ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Brom ersetzt und musste daher das zweite Bromatom in den Citraconsäurerest eingetreten sein.

Um nun die Natur der Säure zu erkennen, welche bei der Zerlegung des Bromcitraconparabromanils entstanden war, wurde der Inhalt des Destillirkolbens, in welchem die Zersetzung vorgenommen wurde, einer näheren Untersuchung unterzogen. Hiebei konnte leicht nachgewiesen werden, dass beträchtliche Mengen des Broms in Form von BrH abgeschieden wurden. Jedoch konnte, selbst bei mehrtägigem Kochen und grossem Überschusse an Basen (in einzelnen Fällen wurde auch Natron und Baryt angewendet) nur stets weniger Brom in Form von Bromiden nachgewiesen werden, als der Hälfte des im Bromcitraconparabromanils enthaltenen Broms entsprochen hätte. Hieraus konnten wir bereits schliessen und fanden dies später bestätigt, dass ein Theil des Broms noch in Form eines anderen bromhältigen Productes sich erhalten habe.

Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther konnte aus der Flüssigkeit eine Säure gewonnen werden, welche nach dem Verdunsten des Äthers in Form von strahlig krystallinischen Massen zurückblieb. Beim Zusammenbringen derselben mit Wasser trat Trübung ein, welche beim Erwärmen am Wasserbade verschwand, wobei auch ein Geruch auftrat, welcher an denjenigen der Citraconsäuredämpfe lebhaft erinnnerte.

Die in der Kälte mit Wasser erzeugte Lösung wurde durch Filtration von den klebrigen und flockigen Ausscheidungen getrennt, welche sich auf Zusatz von Wasser gebildet hatten und zur Herstellung eines Silber- und Bleisalzes benützt. Ersteres krystallisirte in Prismen und liess sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, letzteres in mikroskopischen Sphärokrystallen und ergab die Untersuchung beider Salze, dass sie auf ein Atom Brom zwei Atome Ag, respective ein Atom Pb enthielten, also einer zweibasischen Säure angehören. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Pb-Satzes führte zu folgenden Daten:

0·2474 Grm. Substanz gaben 0·1726 Grm. $PbSO_4$.

0·2262 Grm. Substanz gaben 0·1540 Grm CO_2 und 0·0333 Grm. H_2O.

0·2536 Grm. Substanz gaben 0·1050 Grm. AgBr (nach dem Glühen mit CaO).

	Berechnet für $C_7H_7BrPbO_4$	Gefunden
C.....	19·00%	18·57%
H.....	1·58	1·63
Br	18·10	17·61
Pb	46·83	47·66

Das Silbersalz, über Schwefelsäure getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

0·2542 Grm. Substanz gaben 0·2165 Grm. AgBr, entsprechend 48·92% Ag.

0·2350 Grm. Substanz gaben 0.1552 Grm. CO_2 und 0·0264 Grm. H_2O.

0·5602 Grm. Substanz gaben (nach der Methode von Carius) 0·2299 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_7Ag_2BrO_4$	Gefunden
C.....	18·62%	18·00%
H.....	1·55	1·57
Ag.....	47·88	48·92
Br	17·73	17·46

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass die untersuchten Salze von einer Säure $C_7H_9BrO_4$ stammen, also von einem Bromsubstitutionsproduct einer Säure $C_7H_{10}O_4$, welche der Citraconsäurereihe $C_nH_{2n-4}O_4$ angehört.

Die erwähnten Zahlen stimmen nur annähernd und nicht genügend scharf mit den theoretischen überein, doch hinderte uns die geringe Ausbeute an reinen Salzen, genauere Resultate zu erlangen.

Nach unseren Beobachtungen scheint etwa nur ein Achtel des gesammten im Bromcitraconparabromanilin enthaltenen Broms,

bei dessen Zersetzung mit Ammoniak in Form dieser Säure aufzutreten und ginge die Spaltung dann in der Weise vor sich, dass die bromsubstituirte Citraconsäure in eine bromhältige höhere homologe Säure übergeht, unter Bildung von Nebenproducten, deren Natur wir vorläufig nicht feststellen konnten. Wir behalten uns vor, die obenerwähnte Säure, für welche wir die Zusammensetzung $C_7H_9BrO_4$ aus dem Blei und Silbersalze ableiteten, einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

„Aus diesem Resultate geht aber mit Bestimmtheit hervor, dass das zweite Bromatom des Bibromcitraconanils sich im Citraconsäurerest befindet und die oben beschriebene Verbindung daher als Bromcitraconparabromanil anzusprechen ist.“

Über die Abhängigkeit der atmosphärischen Elektricität vom Wassergehalte der Luft.

Von Prof. **Franz Exner**,
correspondirendem Mitgliede der k. Akademie der Wissenschaften.

(Mit 5 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

I. In einer früheren Publication[1] habe ich ausführlich einerseits die Gründe auseinandergesetzt, warum die bisherigen Theorien der Luftelektricität mit der Erfahrung nicht in Einklang zu bringen sind und anderseits gezeigt, von welchen Gesichtspunkten man ausgehen muss, um zu einer Lösung dieses Problems zu gelangen. Es hat sich als nothwendig herausgestellt, eine systematische Erforschung des elektrischen Feldes, in welchem sich die Erde befindet, vorzunehmen, und zwar zunächst bei normalem schönen Wetter und ganz abgesehen von elektrischen Störungen, wie es z. B. die Gewitter sind. Als erstes Resultat darauf abzielender Messungen hat sich — ganz in Übereinstimmung mit diesbezüglichen älteren Beobachtungen — die Thatsache ergeben, dass die Oberfläche der Erde eine bedeutende negative Ladung besitzt; die Grösse dieser Ladung, sowie das absolute Potential der Erde konnte durch Messung der Intensität des elektrischen Feldes an der Erdoberfläche ermittelt werden. Aus der Variation dieser Intensität mit der Höhe, wie sie sich durch eine Beobachtung im Luftballon ergab, konnte die weitere Thatsache festgestellt werden, dass ausser der Ladung an der Erdoberfläche sich auch noch elektrische Ladungen in der Atmosphäre finden und dass diese gleichfalls ein negatives Vorzeichen besitzen.

---

[1] Wiener Akad. Sitzungsber. Bd. XCIII. S. 222 (1886).

Es wurde ferner die Hypothese aufgestellt, dass diese letzteren Ladungen an den Wasserdampf der Luft gebunden seien und durch den Process des Verdampfens von der Erdoberfläche nach oben geführt wurden; zur Stütze dieser Hypothese wurde der bekannte tägliche und jährliche Gang der Luftelektricität herangezogen und gezeigt, dass stets das grösste Potentialgefälle an der Erdoberfläche in Richtung der Normalen mit dem kleinsten Wassergehalte der Luft zusammenfalle und umgekehrt. Ein solches Verhalten entspricht aber offenbar der gemachten Voraussetzung, indem das Potentialgefälle um so kleiner werden muss, je mehr Elektricität vom Boden in die Höhe gegangen ist.

Nun sind die älteren Beobachtungen über die Stärke der Luftelektricität, so zahlreich sie auch sind, doch leider nicht geeignet, diese Hypothese einer quantitativen Prüfung zu unterziehen, und zwar aus zwei Gründen: erstens wurde immer und wird leider noch an allen meteorologischen Stationen, wo fortlaufende Beobachtungen gemacht werden, nach einem ganz willkürlichen und unbestimmbaren Masse gemessen, indem die Potentiale zwar in Volt ausgedrückt, aber auf einen Punkt in der Luft bezogen werden, dessen Lage auf jeder Station eine andere und in elektrischer Beziehung nicht definirte ist.

Es ist unumgänglich nothwendig, die Beobachtung an der fixen Station durch gleichzeitige Messung mittels transportabler Apparate auf freier Ebene in der Nachbarschaft derselben zu reduciren und so das normale Potentialgefälle per Meter in Volt auszudrücken. [1] Nimmt man diese Reduction nicht vor, so erhält man immer nur Relativzahlen für den betreffenden Beobachtungsort und wird kein Bild des elektrischen Zustandes der Erde gewinnen; wie schlimm es aber um unsere Kenntniss der sonstigen meteorologischen Factoren bestellt wäre, wenn an allen Stationen die Apparate wie Thermometer, Barometer etc. mit willkürlichen, ihrem Werthe nach unbekannten Theilungen versehen wären, das liegt wohl auf der Hand.

Ein zweiter Grund für die Unbrauchbarkeit der vorhandenen Beobachtungen zu vorliegendem Zwecke liegt darin, dass die

[1] Es ist zu bemerken, dass eine derartige Reduction für eine jede Station nur ein einziges Mal gemacht zu werden braucht.

Stationen zumeist innerhalb grösserer Städte situirt und damit all den durch Rauch und Staub verursachten Störungen ausgesetzt sind; dazu tritt der weitere Umstand, dass die Angaben der zumeist selbstregistrirenden Apparate ohne Rücksicht auf den herrschenden Witterungscharakter wiedergegeben sind, wodurch ihr Werth sehr bedeutend sinkt. Denn da es sich zunächst um den normalen Zustand bei schönem Wetter handelt, dieser aber schon durch verhältnissmässig geringe Störungen desselben sich bedeutend ändert, so ist klar, dass Mittelwerthe, die in der Regel zum grössten Theil aus Beobachtungen bei schlechtem Wetter oder gar bei Regen gewonnen wurden, für den normalen Zustand absolut nicht massgebend sein können. Es wäre sehr zu wünschen, dass in Zukunft von Seite jener Stationen wo fortlaufende Beobachtungen gemacht werden, diesem Punkte mehr Aufmerksamkeit geschenkt würde; im Vereine mit einer Reduction auf die Ebene würden die Messungen dann erst ein Materiale abgeben, dessen Werth dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft angemessen erscheint.

Die vorstehenden Gründe haben mich veranlasst, in den letzten Jahren zahlreiche Beobachtungen über das normale Potentialgefälle anzustellen, von denen für den vorliegenden Zweck jedoch nur die bei vollkommen schönem Wetter in Betracht kommen. Die Messungen bilden eine fortlaufende Reihe von August 1886 bis Mai 1887, welcher noch vereinzelte Messungen des Jahres 1885 vorangehen. Es wurden in diesem Zeitraume an 80 schönen Tagen im Ganzen 133 Messungen ausgeführt, die sich in Tabelle I verzeichnet finden: dabei wurde an drei verschiedenen Orten beobachtet: 1. in Döbling, in unmittelbarer Nähe Wiens, auf einem freien Felde, zunächst der meteorologischen Centralanstalt, 2. in St. Gilgen am Wolfgangsee in Oberösterreich auf einer Wiese, für welche der Gesichtskegel des freien Himmels einen mittleren Öffnungswinkel von 160° hatte, und 3. in Venedig am Lido, also unmittelbar am flachen Strande des Meeres mit vollkommen freiem Horizonte. Die Messungen geschahen durchwegs mit den transportablen Apparaten, deren Beschreibung ich jüngst gegeben habe [1] und

[1] Wiener Akad. Bd. 95, S. 1084 (1887).

nach den eben daselbst erwähnten Methoden; die Apparate haben sich ausnahmslos gut bewährt.

Von einem Studium der täglichen Periode der atmosphärischen Elektricität und deren Zusammenhang mit der Feuchtigkeit der Luft musste dabei abgesehen werden, da ein solches sich nur an einer fixen Station, womöglich mit selbstregistrirenden Apparaten, ausführen lässt; hier wurde die Aufmerksamkeit nur auf die jährliche Periode gerichtet, d. h. auf die Änderung des normalen Potentialgefälles mit jener Änderung des Wassergehaltes der Luft, wie sie durch die Jahreszeiten bedingt ist.

Die folgende Tabelle I ist wohl ohne weiters klar; sie enthält ausser Ort und Zeit der Beobachtung noch die Angabe der Lufttemperatur sowie der absoluten und relativen Feuchtigkeit, ferner das beobachtete Potentialgefälle in Volt's pro Meter. Die Messungen sind, wie schon erwähnt, alle bei schönem Wetter und unbewölktem Himmel ausgeführt, also als normale zu bezeichnen, mit Ausnahme derjenigen, bei welchen sich specielle Bemerkungen in der letzten Rubrik befinden.

Zu betonen ist noch, dass das Vorzeichen der Elektrisirung ausnahmslos das positive war.

In Bezug auf die Angaben der Feuchtigkeit wäre noch zu bemerken, dass bei den Beobachtungen in St. Gilgen stets gleichzeitig eine Ablesung des Psychrometers gemacht wurde, dass dagegen für die Messungen in Wien (Döbling) und Venedig die Aufzeichnungen der betreffenden meteorologischen Anstalten verwendet wurden.

Tabelle I.

Nr. der Beobachtung	Ort	Jahr	Tag	Stunde	Temp. der Luft	Pot. Gefälle in Volt pro Meter	Feuchtigkeit		Bemerkung
							abs.	rel.	
1	Döbling b. Wien	1885	20. I	4*p*	— 6	636	1·8	62	
2	St. Gilgen	„	11. VIII	10*a*	+18·8	64	11·6	72	
3	„	„	„	11*a*	+18·9	64	11·7	72	
4	„	„	„	12	+20·5	60	13·2	68	
5	„	„	„	8*p*	+16·6	76	9·7	70	
6	„	„	4. IX	11*a*	+16·4	76	10·3	75	
7	„	„	6. IX	8*a*	+ 9·2	110	7·4	87	
8	„	„	„	10*a*	+11·5	74	8 9	88	
9	„	„	„	12	+15·1	72	9·8	75	
10	„	„	„	5*p*	+16·7	93	8·6	60	
11	Venedig	1886	21. IV.	4*p*	+14·0	85	9·5	82	
12	St. Gilgen	„	20. VII	7*a*	+18·5	74	11·3	72	
13	„	„	21. VII	12	+24·0	60	12·0	56	
14	„	„	„	4*p*	+23·5	74	12·0	56	
15	„	„	„	6*p*	+21·0	55	12·0	65	
16	„	„	22. VII.	11*a*	+23·5	64	12·8	60	
17	„	„	„	4*p*	+23·0	72	11·0	55	
18	„	„	26 VII	11*a*	+24·0	58	12·0	56	
19	„	„	„	3*p*	+25·0	89	9·5	40	
20	„	„	„	4*p*	+24·0	100	9·4	43	
21	„	„	27. VII	8*a*	+18·0	69	10·9	71	
22	„	„	29. VII	10*a*	+14·5	90	8·3	67	
23	„	„	„	6*p*	+12·5	117	8·3	77	
24	„	„	„	8*p*	+10·0	138	8·0	87	
25	„	„	30. VII.	10*a*	+15·5	100	9·7	73	

Nr. der Beobachtung	Ort	Jahr	Tag	Stunde	Temp. der Luft	Pot. Gefälle in Volt pro Meter	Feuchtigkeit		Bemerkung
							abs.	rel.	
26	St. Gilgen	1886	30. VII	3*p*	+19·0	92	10·3	63	
27	„	„	„	5*p*	+18·5	92	10·6	67	
28	„	„	2. VIII	4*p*	+16·0	71	10·0	74	
29	„	„	8. VIII	3*p*	+19·5	87	10·7	63	
30	„	„	9. VIII	11*a*	+21·0	87	11·2	61	
31	„	„	„	1*p*	+21·0	80	11·2	61	
32	„	„	10. VIII	4*p*	+22·0	67	14·5	74	
33	„	„	„	8*p*	+16·0	67	11·4	84	
34	„	„	12. VIII	4*p*	+13·0	100	8·6	77	
35	„	„	13. VIII	11*a*	+15·0	113	8·7	68	
36	„	„	„	1*p*	+17·0	106	8·7	61	
37	„	„	„	3*p*	+16·5	117	10·3	75	In der Höhe Südwind
38	„	„	„	5*p*	+16·0	117	10·7	79	„
39	„	„	27. VIII	4*p*	+16·0	63	12·1	89	
40	„	„	28. VIII	10*a*	+16·0	85	12·1	89	
41	„	„	„	1*p*	+18·5	80	11·3	72	
42	„	„	30. VIII	10*a*	+17·5	117	11·9	80	
43	„	„	„	4*p*	+20·5	130	13·5	77	
44	„	„	2. IX	10*a*	+19·5	95	12·1	72	
45	„	„	„	12	+22·5	87	11·8	66	
46	„	„	3. IX	10*a*	+18·5	95	11·5	76	„
47	„	„	„	5*p*	+20·0	128	11·2	64	„
48	„	„	7. IX	10*a*	+16·5	95	11·7	85	
49	„	„	„	4*p*	+19·5	95	10·7	63	
50	„	„	8. IX	1*p*	+21·5	74	11·0	58	
51	„	„	10. IX	9*a*	+16·5	80	10·4	75	

52	St. Gilgen	1886	10. IX	1*p*	+20·5	77	10·1	56
53	„	„	12. IX	9*a*	+15·5	74	10·3	79
54	„	„	„	1*p*	+20·5	69	11·5	65
55	„	„	13. IX	12	+20·0	69	11·1	64
56	„	„	„	5*p*	+17·0	95	10·8	75
57	„	„	14. IX	4*p*	+19·0	87	9·6	58
58	„	„	15. IX	10*a*	+17·5	87	9·8	66
59	„	„	„	1*p*	+21·0	79	11·2	61
60	„	„	17. IX	12	+12·5	117	7·0	66
61	„	„	„	1*p*	+13·5	127	8·2	72
62	„	„	„	5*p*	+12·5	130	8·3	76
63	„	„	18. IX	10*a*	+13·0	79	8·6	77
64	„	„	„	3*p*	+16·5	127	9·0	65
65	„	„	„	5*p*	+12·5	127	8·3	77
66	„	„	19. IX	10*a*	+12·0	117	9·2	89
67	„	„	„	1*p*	+16·0	108	9·3	69
68	„	„	26. IX	1*p*	+11·0	122	6·2	63
69	„	„	„	4*p*	+10·0	127	6·8	74
70	„	„	27. IX	1*p*	+13·0	122	6·6	60
71	„	„	„	4*p*	+11·0	95	7·4	75
72	„	„	28. IX	11*a*	+14·0	95	8·0	67
73	„	„	30. IX	11*a*	+14·0	85	9·9	84
74	„	„	1. X	10*a*	+11·0	100	8·6	87
75	„	„	„	2*p*	+18·5	95	9·9	62
76	„	„	„	4*p*	+14·5	97	9·5	78
77	„	„	2. X	9*a*	+12·0	108	9·2	89
78	„	„	„	2*p*	+19·0	97	10·3	63
79	Döbling b. Wien	„	28. XI	12	± 0·	303	2·7	60
80	„	„	„	4*p*	± 0·	480	2·5	54
81	„	„	11. XII	4*p*	+ 3·4	147	5·2	90
82	„	„	18. XII	12	+ 4·8	154	5·6	87
83	„	„	20. XII	1*p*	+ 4·2	212	5·6	90

Nr. der Beobachtung	Ort	Jahr	Tag	Stunde	Temp. der Luft	Pot. Gefälle in Volt pro Meter	Feuchtigkeit		Bemerkung
							abs.	rel.	
84	Döbling b. Wien	1886	26. XII	2p	+ 1·9	141	4·3	82	
85	„	1887	3. I	4p	— 5·0	168	2·5	81	
86	„	„	8. I	1p	— 5·6	188	2·8	93	
87	„	„	11. I	1p	+ 0·4	493	3·2	68	In der Höhe Südwind
88	„	„	12. I	1p	— 1·8	493	3·0	76	„
89	„	„	13. I	1p	— 3·4	265	2·8	80	
90	„	„	15. I	1p	— 5·4	227	2·4	78	
91	„	„	16. I	1p	—10·6	265	1·8	93	
92	„	„	„	4p	— 7·6	318	2·2	86	
93	„	„	17. I	12	— 7·6	378	2·1	83	
94	„	„	18. I	1p	— 5·7	345	2·2	75	
95	„	„	„	5p	— 5·6	604	2·2	73	Plötzliche Klarheit
96	„	„	19. I	1p	— 5·6	636	2·4	80	„
97	„	„	„	4p	— 4·8	360	2·7	86	Am Boden Nebel
98	„	„	20. I	1p	— 8·2	349	2·1	88	
99	„	„	„	4p	— 8·6	424	2·2	94	„
100	„	„	24. I	5p	+ 2·0	189	4·0	75	
101	„	„	25. I	1p	+ 0·8	360	3·9	80	
102	„	„	26. I	1p	— 3·0	297	3·5	96	
103	„	„	„	4p	— 1·8	312	3·6	90	
104	„	„	27. I	4p	— 1·0	282	3·9	92	
105	„	„	28. I	1p	+ 1·7	441	3·6	69	Nebel
106	„	„	„	4p	+ 5·8	239	4·0	58	
107	„	„	29. I	11a	+ 4·3	344	3·9	63	
108	„	„	„	12	+ 5·8	200	3·8	55	
109	„	„	„	5p	+ 3·6	557	4·0	67	Thau

110	Döbling b. Wien	1887	31. I	12	— 0·4	313	4·0	90	
111	„	„	„	4*p*	+ 2·8	234	4·5	79	
112	„	„	„	5*p*	+ 2·0	371	4·5	85	
113	„	„	2. II	12	— 1·4	106	3·8	92	Dichter Nebel
114	„	„	16. II	1*p*	— 7·0	138	1·6	62	Starker Nordwind. Staub.
115	„	„	17. II	1*p*	— 9·3	161	1·4	66	„
116	„	„	25. II	11*a*	+ 8·8	170	4·7	55	
117	„	„	„	12	+ 8·8	166	4·7	55	
118	„	„	1. III	4*p*	+ 4·4	463	5·1	82	In der Höhe Südwind
119	„	„	5. III	5*p*	+ 8·5	106	5·7	69	
120	„	„	6. III	5*p*	+ 6·4	121	4·7	65	
121	„	„	7. III	5*p*	+ 7·6	318	5·8	74	
122	„	„	8. III	6*p*	+ 2·2	138	4·4	82	
123	„	„	9. III	5*p*	+10·4	122	6·6	70	
124	„	„	2. IV	5*p*	+13·4	181	5·2	46	
125	„	„	7. IV	1*p*	+15·2	106	5·3	41	
126	„	„	11. IV	12	+10·4	117	4·4	46	
127	Venedig	„	19. IV	5*p*	+14·5	106	5·9	48	
128	„	„	20. IV	5*p*	+14·3	299	8·1	66	
129	„	„	24. IV	12	+17·2	214	10·9	75	„
130	„	„	„	1*p*	+17·3	233	10·9	74	„
131	„	„	„	5*p*	+17·3	239	11·0	75	„
132	„	„	25. IV	5*p*	+16·1	159	10·9	80	„
133	„	„	28. IV	12	+18·0	114	9·2	60	

Die vorstehende Tabelle I enthält 110 Beobachtungen bei vollkommen normalem Wetter und ausserdem noch 23 Messungen die zwar gleichfalls bei schönem, aber, wie die beigefügten Bemerkungen andeuten, doch nicht normalem Wetter ausgeführt wurden.

In Bezug auf die letzteren wäre Folgendes zu bemerken: wenn bei ganz heiterem Himmel und ruhiger Luft in den oberen Luftschichten sich starker Südwind zeigt — ein Fall, der in unseren Gegenden namentlich nicht selten ist — so ist die Grösse des Potentialgefälles immer über der normalen, mitunter sogar sehr bedeutend; diese Bemerkung wurde an allen drei Beobachtungsorten gemacht, was insoferne von Wichtigkeit ist als damit die sehr naheliegende Befürchtung wegfällt, dass vielleicht die Nähe einer so grossen Stadt bei gewissen Windströmungen die Messungen beeinflusst habe.

Ein solcher Einfluss besteht zwar ohne Zweifel bei einigermassen starker Luftbewegung in den unteren Luftschichten und wurde bei den Beobachtungen in Döbling, nordwestlich von Wien, auch wahrgenommen; es wurden daher an diesem Orte bei starker südlicher oder südöstlicher Luftströmung an der Erdoberfläche, wenn die Ausdünstungen der Stadt in die Nähe des Beobachtungsortes gelangten, auch keine Messungen gemacht.

Eine mögliche Erklärung des Einflusses starker südlicher Luftströmungen in den oberen Regionen wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die Beobachtungen Nr. 114 und 115 zeigen ein sehr beträchtliches Herabdrücken des Potentialgefälles bei starker nördlicher Luftströmung; da um diese Zeit die Oberfläche der Erde bereits ganz schneefrei war, so muss es dahingestellt bleiben, ob der Wind aus Nord oder der damit verbundene Staub die Erscheinung verursachte.

Dass bei plötzlich eintretender Aufheiterung des Himmels oder besonderer Klarheit desselben das Potentialgefälle auffallend wächst, wie schon aus älteren Beobachtungen bekannt ist, geht auch aus einigen Zahlen der vorstehenden Tabelle hervor; der Einfluss dichten Nebels zeigt sich bald in einem, bald im andern Sinne und scheint nicht so sehr in der Anwesenheit

der Nebelmassen selbst begründet zu sein, als vielmehr in der Bewegung und Ortsveränderung derselben in der Nähe des Beobachters.

Später zu erwähnende Messungen deuten wenigstens auf einen solchen Zusammenhang hin.

Die 110 Beobachtungen der Tabelle I, die bei ganz normalem Wetter ausgeführt wurden, gestatten den Zusammenhang zwischen Wassergehalt der Luft und Potentialgefälle ziemlich klar zu stellen; die Ursache dieses Zusammenhanges habe ich in der Eingangs erwähnten Schrift schon ausführlich besprochen, auch findet sich dort eine kleine Tabelle von Messungen, die zeigt, dass mit zunehmendem Wassergehalte das Potentialgefälle stets abnimmt.

Allein diese Messungen waren viel zu gering an Zahl, als dass sie mehr als ein Bild des Vorganges hätten geben können, dagegen genügen, wie ich glaube, die vorliegenden, vollständig, um die ganze Erscheinung nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu verfolgen.

Es sind freilich die einzelnen Messungen mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet, insoferne als für ein und denselben Wassergehalt oft sehr verschiedene Potentialgefälle sich ergeben. Es kann dies eine Folge zufälliger Störungen der Atmosphäre in unmittelbarer Nähe des Beobachtungsortes durch geringe, dem Auge oft nicht bemerkbare Rauch- oder Staubmassen sein; dann ist aber besonders noch zu berücksichtigen, dass der Wassergehalt der ganzen Luft aus Psychrometerbeobachtungen unter der Voraussetzung entnommen wird, dass die Abnahme des Dunstdruckes mit der Höhe eine normale ist.

Der wirkliche Zustand der Atmosphäre wird aber von diesem idealen jeweilig nach der einen oder andern Richtung hin abweichen. Dass dieser letztere Umstand und nicht locale Störungen durch Staub etc. in der Regel die Unsicherheit der Beobachtung bedingt, wird aus einer späteren Tabelle ersichtlich sein.

Diese Schwankungen machen es nothwendig, sich an Mittelwerthe zu halten, wie ja dies bei allen meteorologischen Vorgängen geschieht; es wurde dementsprechend das ganze Beobachtungsmaterial in Gruppen (*A*, *B*, *C*.... Tabelle II) nach

steigendem Dunstdrucke angeordnet, und zwar enthalten die einzelnen Gruppen folgende Dunstdruckintervalle:

A	0— 2·9	Mm.
B	3·0— 3·9	„
C	4·0— 4·9	„
D	5·0— 5·9	„
E	6·0— 7·9	„
F	8·0— 8·9	„
G	9·0— 9·9	„
H	10·0—10·9	„
J	11·0—11·9	„
K	12·0 und darüber.	

In Gruppe *E* sind die Dunstdrucke von 6 und 7 Mm. vereinigt, weil für diese nur sehr wenige Beobachtungen vorhanden sind. Ausser den Angaben des Dunstdruckes finden sich in der folgenden Tabelle noch die Nummern der Beobachtung (aus Tabelle I) und die gemessenen Potentialgefälle verzeichnet, welch' letztere, wie schon erwähnt, ausnahmslos positives Vorzeichen haben, d. h. ein Punkt in der Luft hat bei normalem Wetter stets ein gegen die Erde positives Potential.

Tabelle II.

A			*B*			*C*			*D*		
Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millim.	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millim.	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millim.	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millim.	$\frac{dV}{dn}$
1	1·8	636	101	3·9	360	84	4·3	141	81	5·2	147
79	2·5	303	102	3·5	297	100	4·0	189	82	5·6	154
80	2·5	480	103	3·6	312	106	4·0	239	83	5·6	212
85	2·5	168	104	3·9	282	110	4·0	313	119	5·7	106
86	2·8	188	107	3·9	344	111	4·5	234	121	5·8	318
89	2·8	265	108	3·8	188	112	4·5	371	124	5·2	181
90	2·4	227				116	4·7	170	125	5·3	106
91	1·8	265				117	4·7	166	127	5·9	106
92	2·2	318				120	4·7	121			
93	2·1	378				122	4·4	138			
94	2·2	345				126	4·4	117			
98	2·1	349									
Mittel:	2·3	325	Mittel:	3·8	297	Mittel:	4·4	197	Mittel:	5·5	166

E			*F*			*G*		
Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$
68	6·2	122	8	8·9	74	5	9·7	76
69	6·8	127	10	8·6	93	9	9·8	72
70	6·6	122	22	8·3	90	11	9·5	85
123	6·6	122	23	8·3	117	19	9·5	89
7	7·4	110	24	8·0	138	20	9·4	100
60	7·0	117	34	8·6	100	25	9·7	100
71	7·3	95	61	8·2	127	57	9·6	87
			62	8·3	130	58	9·8	87
			63	8·6	79	64	9·0	127
			65	8·3	127	66	9·2	117
			72	8·0	95	67	9·3	108
			74	8·6	100	73	9·9	85
			35	8·7	113	75	9·9	95
			36	8·7	100	76	9·5	97
						77	9·2	108
						133	9·2	114
Mittel:	6·8	116	Mittel:	8·4	106	Mittel:	9·5	97

H			*I*			*K*		
Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$	Nr. der Beobachtung	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$
6	10·3	76	2	11·6	64	4	13·2	60
21	10·9	69	3	11·7	64	13	12·0	60
26	10·8	92	12	11·3	74	14	12·0	74
27	10·6	92	17	11·0	72	15	12·0	55
28	10·0	71	30	11·2	87	16	12·8	64
29	10·7	87	31	11·2	80	18	12·0	58
49	10·7	95	33	11·4	67	32	14·5	67
51	10·4	80	41	11·3	80	39	12·1	63
52	10·1	77	45	11·8	87	40	12·1	85
53	10·3	74	48	11·7	95	44	12·1	95
56	10·8	95	50	11·0	74			
78	10·3	97	54	11·5	69			
			55	11·1	69			
			59	11·2	79			
Mittel:	10·4	84	Mittel:	11·4	74	Mittel:	12·5	68

Wie man aus den Mittelwerthen dieser Tabelle ersieht, zeigt sich eine ganz regelmässige Abnahme des Potentialgefälles mit steigendem Dunstdrucke; es zeigt sich aber auch die grosse Unsicherheit der Einzelbeobachtungen, d. h. der sehr variable Zustand der Atmosphäre unter scheinbar gleichen Bedingungen. Bildet man für eine jede Gruppe von Beobachtungen die Differenzen Δ der Einzelwerthe vom Mittel und dividirt die Summe derselben durch die Anzahl n der Beobachtungen, so erhält man eine mittlere Amplitude, die als Mass der erwähnten Unsicherheit gelten kann. In Tabelle III ist dieser Werth $\frac{\Sigma\Delta}{n}$ neben den aus Tabelle II entnommenen Mittelwerthen von Dunstdruck und Potentialgefälle verzeichnet.

Tabelle III.

Zahl der Beobacht. n	Dunstdruck in Millimeter	$\frac{dV}{dn}$	$\frac{\Sigma\Delta}{n}$
12	2·3	325	92
6	3·8	297	42
11	4·4	197	63
8	5·5	166	53
7	6·8	116	8
14	8·4	106	17
16	9·5	97	12
12	10·4	84	9
14	11·4	74	7
10	12·5	68	10

Man ersieht aus dieser Tabelle nebst dem regelmässigen Gange des Potentialgefälles auch die starke Abnahme der mittleren Amplitude der Beobachtungen, also der Unsicherheit derselben, mit steigendem Dunstdruck; man kann daraus folgern, dass dieselben nicht durch locale Störungen, z. B. Staub in der Nähe des Beobachtungsortes hervorgerufen werden, sonst hätten dieselben im Winter bei schneebedeckter Erde am kleinsten sein müssen. Sie sind aber gerade da, bei mindestem Dunstdruck,

weitaus am stärksten, und das weist darauf hin, dass sie durch eine nicht normale Vertheilung des Wasserdampfes in der Luft hervorgerufen werden; ein solcher muss zur Zeit, wo die absoluten Werthe des Potentialgefälles am grössten sind, naturgemäss auch die grössten Amplituden erzeugen.

Um auch einen eventuellen Zusammenhang zwischen Potentialgefälle und relativer Feuchtigkeit zu finden, wurden die Beobachtungen in sechs Gruppen geordnet, wobei der ersten ein Procentgehalt von 40—49, der zweiten ein solcher von 50—59 u. s. f. entsprach.

Die Mittelwerthe, die sich solcherweise ergaben, finden sich in der folgenden Tabelle IV.

Tabelle IV.

Anzahl der Beobacht. n	Relative Feuchtigkeit	$\frac{dV}{dn}$
6	44	116
11	56	138
32	64	128
30	75	120
23	85	179
8	92	249

Wie sich ergibt, zeigt das Potentialgefälle in seiner Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit nicht angenähert einen so regelmässigen Gang, wie in Bezug auf die absolute Feuchtigkeit; von 44—75% ändert es sich so gut wie gar nicht und erst bei den höchsten Sättigungen tritt eine beträchtliche Steigerung desselben ein. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass der Grund dafür in dem Umstande zu suchen ist, dass die grösste Sättigung immer mit der kleinsten absoluten Feuchtigkeit zusammenfällt, nämlich in die Wintermonate, und letztere bedingt eben das starke Potentialgefälle.

Aus den vorstehenden Resultaten der Tabelle III glaube ich folgern zu können, dass die Intensität der Luftelektricität oder

die Grösse des Potentialgefälles in normaler Richtung eine Function des Wassergehaltes der Atmosphäre, nicht aber der relativen Feuchtigkeit ist.

Die Werthe der Tabelle III sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, wobei die Dunstdrucke als Abscissen die zugehörigen Potentialgefälle als Ordinaten gewählt wurden. Die den beobachteten Mittelwerthen entsprechenden zehn Punkte gehören augenscheinlich einer Curve an, die gegen die Ordinatenaxe sehr steil ansteigt, sich dagegen der Abscissenaxe nur ganz allmälig nähert. Die einzige bedeutende Abweichung zeigt der dem Dunstdrucke 3·8 Mm. entsprechende Punkt; es ist das auch derjenige, für den die geringste Anzahl von Beobachtungen vorliegt.

Es fragt sich nun, inwieweit man von der gemachten Hypothese über die Ursache der Luftelektricität ausgehend, diese Curve auch quantitativ zu verfolgen vermag; es wird dabei nöthig sein, gewisse Voraussetzungen über den Zustand der Atmosphäre zu machen, doch sind das durchgehends solche, wie sie sich aus der Thatsache eines normalen schönen Wetters — und nur für solches gelten die Messungen — von selbst ergeben.

Es ist zunächst zu bemerken, dass das Potentialgefälle an der Erdoberfläche unter allen Umständen der Flächendichte der Elektricität am Beobachtungsorte proportional ist, gleichgiltig ob sonst noch elektrische Massen im Raume vorhanden sind oder nicht. Bezeichnen wir diese Flächendichte mit σ, so gilt die Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial n} = a \cdot \sigma$$

für eine jede Beobachtung, wobei a eine numerische Constante bedeutet.

Nach unserer Theorie befindet sich die ganze Ladung, welche die Erde als Weltkörper hat, zum Theil auf ihrer Oberfläche, zum Theil aber auch, an den Wasserdampf gebunden, in der Atmosphäre. Wäre letztere vollkommen wasserfrei, so befände sich die ganze Ladung auf der Oberfläche allein und wir wollen diesen Maximalwerth der Flächendichte mit μ, das zugehörige Potentialgefälle mit A bezeichnen; man hat dann die Relation

$$A = a \cdot \mu.$$

Tritt nun Verdampfung ein, so geht ein Theil dieser Ladung μ in die Atmosphäre; wir wollen denselben mit μ' bezeichnen und die Annahme machen, dass derselbe sich über dem Beobachtungsorte in horizontalen Schichten von solcher Ausdehnung anordne, dass dagegen ihre Distanz von der Erdoberfläche vernachlässigt werden kann, eine Annahme, die bei normalem Wetter ohne Zweifel gestattet ist. An der Erdoberfläche verbleibt somit die Flächendichte $\mu - \mu'$ und das Potentialgefälle wird

$$\frac{\partial V}{\partial n} = a(\mu - \mu').$$

Es handelt sich nun darum, die Grösse μ' mit dem Wassergehalte der Luft in Relation zu setzen. Da ist zunächst klar, dass diese Elektricitätsmenge μ' dem Wassergehalte der Luft proportional sein muss; dieser selbst ist aber eine bekannte Function des Dunstdruckes p_0 an der Erdoberfläche und der Temperatur.

Was den Einfluss der letzteren auf die aus dem Dunstdrucke berechnete Wassermenge anlangt, so ist derselbe, wenn nicht sehr extreme Temperaturen ins Spiel kommen, ein so geringer, dass er für die vorliegende ganz allgemeine Untersuchung gar nicht in Betracht kommt und wir die Wassermenge der Luft ohne weiters dem Dunstdrucke p_0 an der Erdoberfläche proportional setzen können; diese Vereinfachung wurde bei allen folgenden Rechnungen gemacht.

Es ist somit die Grösse μ' proportional p_0 zu setzen; aber sie wird nicht allein von diesem Werthe abhängen. Die Elektricitätsmenge, welche ein Wassertheilchen beim Verdampfen mitnimmt, hängt auch sehr wesentlich von der Flächendichte der Erdladung am betreffenden Orte ab und ist dieser direct proportional. Ein und dieselbe Menge Wasser kann also beim Verdampfen sehr verschiedene Elektricitätsmengen mitnehmen, je nach der Grösse der noch herrschenden Flächendichte, d. h. je nachdem schon viel Elektricität in der Luft ist oder nicht. Bei sehr geringem Wassergehalte der Luft, z. B. im Winter oder in hohen Breiten, wird eine bestimmte Wassermasse verhältnissmässig viel Elektricität mitführen, dagegen wird im Sommer oder in den Tropen eine selbst beträchtliche Vermehrung des Wassers in der Luft doch nur mit einer geringen Vermehrung

der Elektricität verbunden sein, weil jedes verdampfende Theilchen nur verhältnissmässig wenig davon mitführt.

Dieser Umstand ist von Wichtigkeit, denn er zeigt, dass es nicht nur auf die absolute Menge des in der Luft vorhandenen Wassers ankommt, sondern auch sehr wesentlich auf die Provenienz desselben; wir müssen daher hier wieder eine Annahme machen, die aber gleichfalls mit der Voraussetzung eines normalen Wetters zusammenfällt. Wir nehmen an, dass das Wasser der Luft aus der Nähe des Beobachtungsortes stammt und die Erdoberfläche zu einer Zeit verliess, wo sich in der Atmosphäre schon ein stationärer elektrischer wie hygroskopischer Zustand gebildet hatte. Unter dieser Voraussetzung, die für ein mehrere Tage dauerndes schönes Wetter ohne Zweifel zulässig ist, wird die Grösse μ' nicht nur proportional p_0, sondern auch der Flächendichte an der Erdoberfläche, also dem Potentialgefälle am Beobachtungsorte, so dass man hat

$$\mu' = b \cdot p_0 \frac{\partial V}{\partial n},$$

wo b wieder eine Constante bezeichnet. Es resultirt somit

$$\frac{\partial V}{\partial n} = a(\mu - b p_0 \frac{\partial V}{\partial n})$$

oder

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{A}{1 + k \cdot p_0}, \qquad 1)$$

wo A das Potentialgefälle an der Erdoberfläche bei vollständiger Abwesenheit des Wasserdampfes in der Atmosphäre und k eine Constante bedeutet.

Es muss nochmals auf die drei Voraussetzungen hingewiesen werden, unter denen allein die vorstehende Formel Giltigkeit hat: 1. möglichst ebenes Terrain am Beobachtungsorte, sowie freier Horizont und reine Luft, 2. Anordnung des Wasserdampfes in horizontalen Schichten gleicher Tension und von solcher Erstreckung, dass ihre Distanz vom Erdboden dagegen klein erscheint, sowie normale Vertheilung desselben in verticaler Richtung und 3. stationärer Zustand des Wasserdampfes in der Luft, d. h. derselbe muss die Erdoberfläche zu einer Zeit verlassen

haben, wo das Potentialgefälle von dem beobachteten nicht wesentlich verschieden war.

Die ersten beiden Bedingungen dürften bei schönem Wetter wohl leicht erfüllt sein, die dritte dagegen setzt offenbar länger dauerndes normales Wetter voraus, und ich glaube, dass die meisten Abweichungen in den Beobachtungen ihren Grund in einem Nichterfülltsein dieser dritten Voraussetzung haben.

So muss z. B. in unseren Gegenden bei einer südlichen oder nördlichen Luftströmung, wenn sie aus beträchtlich entfernten Breiten kommt, die Beobachtung ein in Bezug auf Formel 1) zu grosses, respective zu kleines Potentialgefälle ergeben; denn kommt der Wasserdampf aus niedrigen Breiten, so führt er per Masseneinheit weniger Elektricität mit sich, als in Formel 1) vorausgesetzt wurde, und das Umgekehrte findet statt, wenn er aus hohen Breiten zu uns gelangt. Ich möchte es nicht behaupten, aber die Möglichkeit liegt nahe, dass das aus Tabelle I hervorgehende Auftreten abnorm grosser Potentialgefälle bei intensiver südlicher Luftströmung in den höheren Regionen in diesem Umstande begründet ist; jedenfalls ist es bemerkenswerth, dass sich dieser Zusammenhang an allen drei Beobachtungsorten, Wien, St. Gilgen und Venedig in augenfälliger Weise kund gab.

Es handelt sich nun um die Discussion der Gleichung 1). Von den beiden Constanten, welche dieselben enthält, ist k ein numerischer Factor von ziemlich complicirter physikalischer Bedeutung, der weiter kein Interesse bietet, dagegen wäre eine genaue Bestimmung von A von der grössten Wichtigkeit. A ist das normale Potentialgefälle für $p_0 = 0$, d. h., wenn die ganze Ladung der Erde sich auf deren Oberfläche und kein Bruchtheil davon sich in der Luft befindet; kennt man den Werth von A, so kennt man auch μ, denn es ist

$$\mu = -\frac{A}{4\pi}$$

und damit hat man die Gesammtladung der Erde, sowie ihr absolutes Potential, wie ich in der Eingangs erwähnten Abhandlung bereits ausgeführt habe.

An eben diesem Orte habe ich den Werth von A auf circa 600 Volt per Meter geschätzt, indem dies das grösste beobachtete Potentialgefälle (bei sehr niedrigem Dunstdrucke) war und ich damals glaubte, dass die letzten Reste Wasserdampfes in der Atmosphäre nicht mehr von wesentlichem Einflusse sein; das ist aber, wie Gleichung 1) lehrt, keineswegs der Fall, gerade die Reste des Wasserdampfes haben den grössten Effect und die Curve (Fig. 1) steigt sehr steil gegen den Grenzwerth $p_0 = 0$. Es wird daher der wahre Werth von A weit grösser als 600 sein, wie aus dem Folgenden noch näher hervorgehen wird.

Das Potentialgefälle $\frac{\partial V}{\partial n}$ in Gleichung 1) hat zwei Grenzwerthe: A, für $p_0 = 0$, also für die Abwesenheit jeglichen Wasserdampfes in der Luft und Null für $p_0 = \infty$, d. h. für einen beliebig hohen Dunstdruck. Die Curve, welche die Abhängigkeit des Potentialgefälles vom Dunstdrucke darstellt, beginnt somit mit der Ordinate A und nähert sich assymptotisch der Abscissenaxe. Es kann somit bei normalem Wetter das Potentialgefälle niemals, auch nicht in den Tropen, durch Null ins Negative übergehen, sondern höchstens sich der Nulle nähern. Die Grenze wäre erreicht, wenn von einem Stück der Erdoberfläche sich die ganze Ladung mit dem Wasserdampfe in die Höhe gehoben hätte; doch würde dieser Bedingung, wie Formel 1) lehrt, nur durch Verdampfung von unendlich viel Wasser genügt.

Ein negatives Potentialgefälle kann aber immer nur durch eine solche Störung in der Atmosphäre verursacht werden, derzufolge über einem gewissen Stück der Erdoberfläche sich mehr Elektricität in der Luft befindet als im günstigsten Falle auf dem betreffenden Stück selbst vorhanden sein kann. Solche Störungen treten bei plötzlicher Ansammlung von Wasser in der Luft also bei intensiver Wolkenbildung sehr häufig auf.

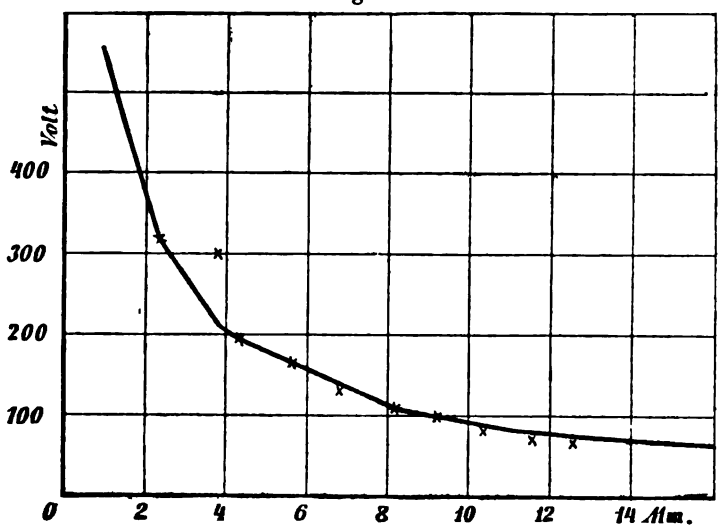
Die Werthe von A und k lassen sich aus den vorhandenen Beobachtungen zwar angenähert bestimmen, doch ist eine einigermassen befriedigende Genauigkeit nicht zu erwarten, weil die Curve gegen den Grenzwerth A steil ansteigt und die Beobachtungen, unserem Klima entsprechend, nicht bis zu den niedrigsten Dunstdrücken reichen.

Setzt man von den vorliegenden Beobachtungen der Tab. III zwei Beobachtungen als richtig voraus, so ergeben sich damit aus Gleichung 1) die Grössen A und k. Wählen wir zu diesem Zwecke die den Dunstdrucken $p = 2 \cdot 3$ und $p = 9 \cdot 5$ entsprechenden Zahlen, die erstere weil sie sich auf den geringsten Wassergehalt der Luft bezieht, die letztere weil ihr von den höheren Drucken die meisten Beobachtungen zukommen, so liefert Gleichung 1) die folgenden Werthe:

$$A = 1300 \frac{V}{m}; \; k = 1 \cdot 31.$$

Mit Hilfe dieser Constanten lassen sich dann für alle Dunstdrucke die zugehörigen Potentialgefälle berechnen; dieselben sind in der folgenden Tabelle IV nebst den durch Beobachtung ermittelten angegeben, sowie in Fig. 1 durch die ausgezogene Curve graphisch dargestellt, die beiden der Rechnung zu Grunde gelegten Zahlen sind mit * bezeichnet. (Siehe S. 442).

Fig. 1.



Die Unsicherheit, mit welcher der so ermittelte Werth von A behaftet erscheint ist, wie ein Blick auf die Curve in Fig. 1 lehrt, eine sehr bedeutende; ist das Potentialgefälle für $p = 2 \cdot 3$ nur um weniges falsch bestimmt, so resultirt daraus schon ein beträchtlicher Fehler von A. So zeigt z. B. eine einfache Rechnung,

dass — die Beobachtung für $p = 9 \cdot 5$ als richtig angenommen — der Werth von A auf 600 herabsinken würde, wenn sich für $p = 2 \cdot 3$ ein Potentialgefälle von 262 statt des beobachteten 325 als richtig herausstellen würde.

Tabelle V.

p_0	$\frac{\partial V}{\partial n}$ beob.	$\frac{\partial V}{\partial n}$ ber.
0·0	—	1300
0·5	—	787
1·0	—	565
* 2·3	325	325
3·8	297	220
4·4	197	194
5·5	166	161
6·8	116	132
8·4	106	109
* 9·5	97	97
10·4	84	89
11·4	74	81
12·5	68	74
16·0	—	59
20·0	—	48
30·0	—	33
∞	—	0

Eine so grosse Abweichung ist allerdings kaum zu erwarten, aber immerhin muss man den Werth $A = 1300$ nur als einen ganz aproximativen ansehen, der nach den gegenwärtig vorliegenden Beobachtungen zwar der wahrscheinlichste ist, durch spätere aber vielleicht noch sehr wesentliche Veränderungen in dem einen oder anderen Sinn erfahren wird.

Es sind aber noch zwei Wege vorhanden, um A mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen: erstens durch Beobachtungen an geographisch so gelegenen Punkten, dass man die Curve Fig. 1 in ihrem steilsten Theil zu verfolgen im Stande ist, also an Orten

wo der Wasserdampfgehalt der Luft auf ein Minimum sinkt; in dieser Beziehung kommen vor allem die so ausserordentlich kalten und trockenen Gegenden Sibiriens in Betracht, und ich erlaube mir im Interesse der Sache die Aufmerksamkeit Aller, denen sich etwa dazu Gelegenheit bietet, auf diesen Punkt zu lenken. Es ist zwar zu erwarten, dass für die niedrigsten Dunstdrucke die Amplitude der einzelnen Beobachtungen, d. h. ihre Unsicherheit noch grösser sein wird als bei den bisherigen, die Mittelwerthe würden aber nichtsdestoweniger einen Schluss auf die Grösse von A zulassen.

Ein zweiter Weg, der wahrscheinlich mit noch besserem Erfolge betreten würde, bietet sich uns durch Beobachtungen im Luftballon.

Entfernen wir uns allmälig in verticaler Richtung von der Erdoberfläche, so haben wir immer grössere und grössere Mengen Wasserdampfes unter uns; da dieser mit der Erdoberfläche gleichnamig elektrisch ist und ausserdem die Vertheilung desselben unserer Annahme gemäss eine normale sein soll, d. h. gleichmässig in Schichten von solcher Erstreckung, dass ihre Distanz von der Erde dagegen vernachlässigt werden kann, so ist die Wirkung aller unterhalb des Beobachtungsortes gelegener elektrischer Massen genau so als befänden sich dieselben sämmtlich auf der Erdoberfläche.

In einer gewissen Höhe n über der Erde haben wir somit das Potentialgefälle

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = c.m,$$

wo c eine Constante bedeutet und m die sämmtlichen elektrischen Massen, welche sich in einer Säule vom Querschnitt 1 befinden, die vom Erdboden bis zum Beobachtungsorte reicht; die Ladung des Erdbodens selbst ist dabei natürlich mit inbegriffen, so dass man auch schreiben kann

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = c(\sigma+\mu),$$

wo σ die Ladung der Flächeneinheit der Erde und μ diejenige der darüber bis zur Höhe n reichenden Luftsäule darstellt.

Beobachtet man gleichzeitig an der Erdoberfläche das Potentialgefälle $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_0 = B$, so hat man weiter

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = c\mu + B.$$

Die Ladung μ ist unserer Voraussetzung gemäss, nur an den Wassergehalt der Luftsäule gebunden und diesem proportional; nennen wir letzteren q, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = k.q + B,$$

wo k eine neue Constante bedeutet.

Die Wassermenge in der Volumseinheit können wir, wie schon früher erörtert wurde, ohne wesentlichen Fehler dem jeweiligen Dunstdrucke p proportional setzen und die Wassermenge in einer Säule vom Querschnitte 1 und der Höhe dn somit dem Ausdrucke pdn. Der Werth dieses Ausdruckes wird natürlich mit der Höhe über der Erde sehr variiren, wir können ihn aber berechnen, weil die Variation des Dunstdruckes mit der Höhe bekannt ist.

Es hat zuerst Hann [1] aus zahlreichen Beobachtungen bis zu Höhen von 7000 Metern sowohl auf Bergen als auch im Ballon die Formel

$$p_n = p_0(1 - \alpha n + \beta n^2)$$

abgeleitet, mit den Coëfficienten $\alpha = 0{\cdot}246$ und $\beta = 0{\cdot}0159$, wobei p_0 und p_n die Dunstdrucke am Erdboden, respective in der Höhe n zu gleicher Zeit bedeuten, und die Einheit von n gleich 1000 Meter gesetzt ist.

Für die gesammte Wassermenge in der betrachteten Luftsäule ergibt sich somit der Ausdruck

$$\int_0^n p_0(1 - \alpha n + \beta n^2)\, dn = p_0\left(n - \frac{\alpha}{2} n^2 + \frac{\beta}{3} n^3\right)$$

und schliesslich für das Potentialgefälle in der Höhe n

[1] Zeitschr. f. Meteorologie. IX (1874).

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = k.p_0\left(n - \frac{\alpha}{2}n^2 + \frac{\beta}{3}n^3\right) + B \qquad 2)$$

Zu bemerken ist hier, dass die Elektricitätsmengen in den einzelnen Theilen der ganzen Luftsäule den respectiven Wassergehalten proportional gesetzt wurden, mit Hilfe einer und derselben Proportionalitätsconstante, d. h. es wurde die Voraussetzung gemacht, dass längs der ganzen Säule gleichen Wassermengen auch gleiche Elektricitätsmengen anhaften. Das involvirt aber die weitere Annahme, dass alles Wasser der Säule die Erdoberfläche angenähert am selben Orte und zur selben Zeit verlassen hat. Aus diesem Grunde wird die Curve, welche den Zusammenhang zwischen Potentialgefälle und Dunstdruck längs eines Erdradius, aber für die gleiche Zeit, darstellt, eine ganz andere sein als die in Fig. 1 gezeichnete, die zwar den gleichen Zusammenhang, aber in Bezug auf die Jahreszeiten wiedergibt. In Bezug auf letztere kommen gleichen Wassermassen durchaus nicht gleiche elektrische Ladungen zu; ein Gramm Wasser, wenn es im Winter verdampft, wird ungleich mehr Elektricität mit sich führen als im Sommer, da zu letzterer Zeit die Flächendichte der Erdladung eine viel kleinere ist.

In meiner schon Eingangs erwähnten Abhandlung habe ich gleichfalls einen Ausdruck für die Grösse des Potentialgefälles in beliebiger Höhe entwickelt, doch wurde damals in der Formel für die Abnahme des Dunstdruckes mit der Höhe das Glied mit n^2 vernachlässigt.

Es war dies auch statthaft, da es sich nur um Höhen bis 600 Meter handelte, nämlich um die Controle einer im Luftballon ausgeführten Messung; doch wird es für das Folgende nothwendig sein, die vollständige Formel beizubehalten, deren Giltigkeit bis zu Höhen von circa 7000 Metern reicht.

Man erhält Formel 2) auch unmittelbar aus der Poisson-schen Gleichung

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial n^2} = -4\pi\rho = kp_n.$$

Die beiden ersten Glieder der linken Seite sind gleich Null gemäss unserer Annahme, dass der Wasserdampf in horizon-

talen Schichten von relativ grosser Erstreckung gleichmässig ausgebreitet sei, und wir erhalten

$$\frac{\partial^2 V}{\partial n^2} = k p_0 (1 - \alpha n + \beta n^2)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = k p_0 (n - \frac{\alpha}{2} n^2 + \frac{\beta}{3} n^3) + \text{Const.}$$

Die Constante bestimmt sich aus der Bedingung, dass für $n = 0$ das Potentialgefälle in den am Erdboden beobachteten Werth B übergehen muss, d. h. man hat Const. $= B$ und

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = k p_0 (n - \frac{\alpha}{2} n^2 + \frac{\beta}{3} n^3) + B,$$

was eben Gleichung 2) ist.

In der vorstehenden Form können wir Gleichung 2) noch nicht verwerthen, es ist noch nöthig die Constante k zu bestimmen, was durch Einsetzung des Werthes von n ermöglicht wird. Aus $p_n = p_0 (1 - \alpha n + \beta n^2)$ ergibt sich

$$n = \frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\beta^2} - \frac{1}{\beta}\left(1 - \frac{p_n}{p_0}\right)}$$

und weiter

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = k \cdot p_0 \left(\frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\beta^2} - \frac{1}{\beta}\left(1 - \frac{p_n}{p_0}\right)}\right)$$

$$\left[1 - \frac{\alpha}{2}\left\{\frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\beta^2} - \frac{1}{\beta}\left(1 - \frac{p_n}{p_0}\right)}\right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{\beta}{3}\left\{\frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\beta^2} - \frac{1}{\beta}\left(1 - \frac{p_n}{p_0}\right)}\right\}^2\right] + B.$$

Erreicht n einen solchen Werth, dass der ganze Wasserdampf der Luft sich unterhalb des Beobachtungsortes befindet, so wird an diesem $p_n = 0$ und das Potentialgefälle muss dort offenbar den Werth A annehmen; setzen wir also die linke Seite vorstehender Gleichung gleich A und auf der rechten Seite derselben $p_n = 0$, so ergibt sich

$$A = k \cdot p_0 M (1 - \frac{\alpha}{2} M + \frac{\beta}{3} M^2) + B,$$

wobei der Einfachheit wegen

$$\left(\frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\beta^2} - \frac{1}{\beta}}\right) = M$$

gesetzt wurde. Vereinfachen wir die Schreibweise noch weiter, indem wir

$$\left(1 - \frac{\alpha}{2} M + \frac{\beta}{3} M^2\right) = N$$

setzen, so gelangen wir schliesslich zu der Relation

$$A = Kp_0 MN + B \text{ und } K = \frac{A - B}{p_0 MN}.$$

Substituiren wir diesen Werth von K in die früheren Gleichungen, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = \frac{A-B}{MN}\left(n - \frac{\alpha}{2} n^2 + \frac{\beta}{3} n^3\right) + B \qquad 3)$$

dabei sind die numerischen Coefficienten α und β aus der Hann'schen Formel bekannt und damit auch der Werth MN; es ist

$$\frac{\alpha}{2} = 0{\cdot}123, \quad \frac{\beta}{3} = 0{\cdot}0052, \quad MN = 2{\cdot}68.$$

Diese Werthe der Coëfficienten gelten nur, wenn als Einheit der n 1000 Meter angenommen wird; will man die Höhen in Metern ausdrücken, wie man eigentlich sollte, wenn man die Potentialgefälle A und B auf diese Einheit bezieht, so muss der Werth von α mit 10^{-3}, der von β mit 10^{-6} und der von MN mit 10^3 multiplicirt werden; durch diese Manipulation ändert sich aber, wie man aus Gleichung 3) sieht, der numerische Werth des Factors von $(A-B)$ gar nicht, es ist uns daher gestattet, bei Benützung dieser Gleichung die Potentialgefälle wie bisher auf den Meter, die Höhen dagegen auf 1000 Meter als Einheit zu beziehen und zu schreiben

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = \frac{A-B}{2{\cdot}68}\left(n - 0{\cdot}123n^2 + 0{\cdot}0052\, n^3\right) + B \qquad 4)$$

Diese Formel gestattet nun, aus dem Werthe B des Pontentialgefälles an der Erdoberfläche und der Grösse A die gleichzeitig in jeder beliebigen Höhe herrschenden Pontentialgefälle zu berechnen, oder umgekehrt aus B und dem Potentialgefälle in der Höhe den Werth von A; und dieser Weg zur Bestimmung von A scheint mir aus zwei Gründen dem durch Ermittlung der Curve von Fig. 1 vorzuziehen.

1. Die durch Gleichung 3 und 4 dargestellte Curve $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = f(n)$ steigt für $n=o$ steil an und nähert sich dann asymptotisch dem gesuchten Grenzwerthe A, so dass man in sehr leicht zu erreichenden Höhen diesem Werthe schon beträchtlich nahe kommt.

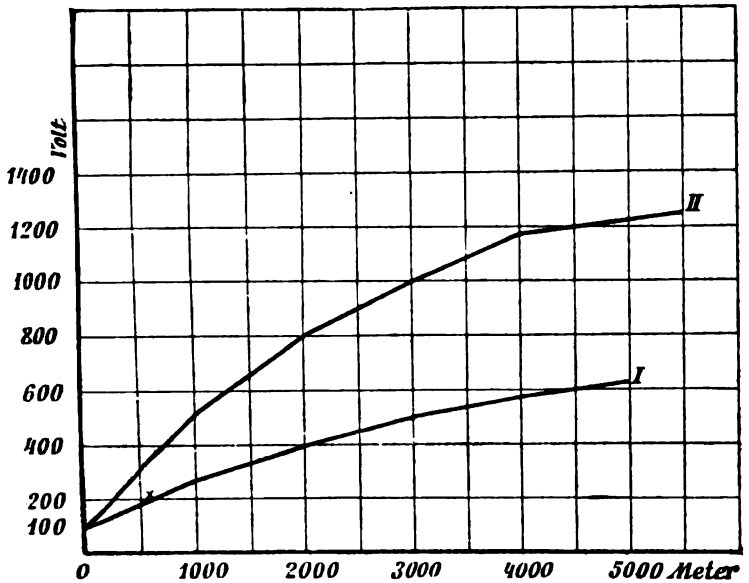
2. Die Messung des Potentialgefälles in der Höhe lässt sich jedenfalls mit viel grösserer Genauigkeit ausführen, als die analogen Messungen am Erdboden bei äusserst niedrigem Dunstdruck. Wie früher schon zu erwähnen Gelegenheit war, stören nämlich in letzterem Falle geringe Abweichungen des Wasserdampfes von der angenommenen normalen Vertheilung das Resultat sehr bedeutend und verursachen jene grossen Amplituden, auf die schon hingewiesen wurde; beobachtet man dagegen in grosser Höhe, hat also einen wesentlichen Theil des Wasserdampfes schon unter sich, so ist man davon fast ganz frei, denn die stärksten Störungen werden immer in der Nähe der Erdoberfläche auftreten, für die Beobachtung in grosser Höhe also nicht mehr ins Gewicht fallen. Dazu kommt noch, dass für die letztere es genügt, wenn der unterhalb befindliche Wasserdampf in horizontalen Schichten gleicher Tension angeordnet ist, ohne Rücksicht auf die Reihenfolge in verticaler Richtung, oder auch nur so, dass alle Luftsäulen gleichen Querschnittes bis zur Höhe des Beobachtungsortes durchschnittlich gleich viel Wasser enthalten; bei der ersten Methode dagegen ist der an der Erdoberfläche beobachtete Dunstdruck für die Berechnung des Gesammtwassergehaltes der Luft allein massgebend, und es ist einleuchtend, dass solcherweise locale Störungen das Resultat sehr wesentlich beeinflussen müssen.

Bei Beobachtungen im Ballon wird es sich vielleicht empfehlen, die als einzelne Messung immerhin unsichere Bestimmung

von B durch eine zweite Messung in der Höhe zu ersetzen; hat man im Ballon a Beobachtungen in verschiedenen Höhen gemacht, so ergeben sich daraus $a-1$ Werthe für A. Welche Höhen dabei wünschenswerth erscheinen, wird aus dem Folgenden hervorgehen.[1]

In Fig. 2 sind die der Gleichung 4) entsprechenden Curven

Fig. 2.



gezeichnet unter der Annahme, dass an der Erdoberfläche ein Werth $B = 98$ Volt beobachtet wird; diese Annahme entspricht nämlich einer Messung, die gelegentlich einer Ballonfahrt ausgeführt wurde, über welche ich schon früher berichtet habe.[2]

[1] Das Princip der Messung im Ballon habe ich in der mehrfach erwähnten Arbeit schon auseinandergesetzt; es basirt auf der Verwendung zweier Wassercollectoren von bekannter Höhendifferenz, von welchen der eine mit der Hülle, der andere mit den Blättchen eines calibrirten und isolirten Elektroskopes verbunden ist.

[2] L. c. Es muss hier bemerkt werden, dass die Zahlenangaben in der früheren Publication, insofern sie sich auf Volt beziehen, um 6% zu erhöhen sind; es hat sich nämlich herausgestellt, dass die zur Calibrirung der Elektroskope verwendeten Elemente nicht, wie angenommen wurde, 1 Volt, sondern 1·06 Volt elektromotorische Kraft haben; das höchste am Erdboden beobachtete Potentialgefälle war demnach nicht 600, sondern 636 Volt.

Die beiden Curven I und II beziehen sich nun auf die weitere Annahme von $A = 636$, respective $A = 1300$ Volt, Gleichung 4) liefert dafür die folgenden Werthe:

I $A = 636$		II $A = 1300$	
n	$\frac{\partial V}{\partial n}$	n	$\frac{\partial V}{\partial n}$
0	98	0	98
0·55	200	0·55	326
1	275	1	493
2	410	2	792
3	506	3	1006
4	570	4	1152
5	610	5	1240

Die gleichzeitige Beobachtung im Ballon ergab bei einer durchschnittlichen Höhe desselben von 550 Metern (also $n = 0 \cdot 55$) den Werth 205 Volt, also fast genau mit Curve I übereinstimmend, doch möchte ich dieser vereinzelten Messung in quantitativer Beziehung keinen grossen Werth beilegen; es war die erreichte Höhe eine sehr geringe, die Zeit, die zur Messung zur Verfügung stand, eine viel zu kurze, kaum 10 Minuten. Der Zweck dieser ersten Messung im Ballon war eigentlich ein mehr qualitativer, indem nur entschieden werden sollte, ob das Potentialgefälle mit der Höhe wächst oder abnimmt. Dass letzteres, wie es von allen Theorien verlangt wird, die den Wasserdampf als positiv-elektrisch betrachten, nicht der Fall ist, hat sich wohl evident gezeigt; die starke Zunahme mit der Höhe beweist vollkommen die negative Ladung des Wasserdampfes und bildet so eine wesentliche Stütze der hier vertretenen Theorie.

Da es aber keine Schwierigkeit hat, mit dem Ballon Höhen bis zu 5000 Metern zu erreichen und daselbst aller Voraussicht nach die Messungen mit verhältnissmässig geringen Fehlern behaftet sein werden, was wohl schon für Höhen von 2000 Metern, wo man bereits die Hälfte des Wasserdampfes unter sich hat, gilt, so hoffe ich, dass durch derartige Messungen sich die Grösse A, die als eine Constante der Erde zu betrachten ist, mit ziemlicher Genauigkeit wird bestimmen lassen. Es ist im Interesse der Wissenschaft dringend zu wünschen, dass bei etwaigen Auffahrten

zu wissenschaftlichen Zwecken dieser Sache mehr Aufmerksamkeit geschenkt werde, als dies bisher der Fall war, wo man sich gewöhnlich begnügte, irgend welche Anzeichen des elektrischen Zustandes der Atmosphäre zu notiren, ohne dass man physikalisch klar definirte Grössen gemessen hätte.

Die Curven I und II beziehen sich auf einen Sommertag (6. Juni 1885); im Winter würde der Anfangspunkt, für $n=0$, viel höher liegen und bei gänzlicher Abwesenheit des Wasserdampfes in der Luft müssten die Curven mit dem Werthe A beginnen und als gerade Linien parallel zur Abscissenaxe verlaufen.

Die wahre Curve, welche die Abhängigkeit des Potentialgefälles von der Höhe darstellt, liegt vermuthlich zwischen den Curven I und II und müsste durch eine systematische Beobachtungsreihe während einer Ballonfahrt bis zu möglichster Höhe ermittelt werden; in wiefern dabei störende Einflüsse in den höheren Regionen, wie Eisnadeln u. dgl., in Betracht kommen, lässt sich von vorneherein schwer übersehen, doch ist nicht zu erwarten, dass sich an einem normalen klaren Tag der Beobachtung wesentliche Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Bevor wir aus den bisher gewonnenen Resultaten weitere Schlüsse ziehen, müssen wir uns noch mit einer bisher ausser Acht gelassenen Frage beschäftigen, mit der Frage nämlich, ob nicht die Luft selbst und nicht nur der in ihr enthaltene Wasserdampf von der Erde negative Elektricität aufnimmt. Da wäre zunächst zu erwähnen, dass es bisher experimentell absolut nicht gelingen wollte, ein Gas zu elektrisiren, ja nicht einmal mit Hilfe des Ausströmens der Elektricität unter sehr hoher Spannung aus Spitzen oder glühenden Körpern. Ich erlaube mir diesbezüglich auf die jüngst erschienene Arbeit von Nahrwold[1] zu verweisen, wo gezeigt wird, dass bei der scheinbaren Elektrisirung eines Gases auf eine der erwähnten Arten Elektricität immer nur auf die im Gase suspendirten festen oder flüssigen Partikelchen — Staub oder Elektrodentheilchen — übergeht, aber niemals auf die Masse des Gases selbst.

Beim Wasser, welches die Erde beim Verdampfen verlässt, liegt die Sache insoferne anders, als es jedenfalls nicht unmittelbar

[1] Wied. Ann. XXXI. pg. 448 (1887).

in ein permanentes Gas übergeht, sondern im Momente der Lostrennung noch aus mehr oder minder grossen flüssigen Partikeln besteht; dazu kommt, dass der Wasserdampf vorher unzweifelhaft einen Theil der leitenden Erdoberfläche bildete, während eine leitende Berührung zwischen Luft und Erde überhaupt mehr als zweifelhaft ist. Nichtsdestoweniger möchte ich nicht behaupten, dass eine derartige negative Ladung der Luftmasse selbst ganz ausgeschlossen sei, denn Processe, die, wenn sie sich im Laboratorium abspielen, wirkungslos erscheinen, können in der Natur infolge der riesigen Quantitäten, um die es sich da handelt, noch merkliche Wirkungen erzeugen.

Gesetzt nun, es besässe die Luft als solche auch eine negative Ladung, in welcher Weise würde sich dieselbe äussern? Zunächst gar nicht, denn da die Luft, von den geringen Barometerschwankungen abgesehen, eine im Allgemeinen gleichmässige und constante Zusammensetzung längs der ganzen Erdoberfläche hat, so müssen wir diess auch von ihrer elektrischen Ladung voraussetzen und daraus folgt, dass das Potentialgefälle, welches diese an der Erdoberfläche erzeugt, gleich Null ist. Der einzige Effect würde sein, dass der Werth, den wir aus der Grösse A für die Gesammtladung der Erde ableiten, zu klein erscheint, indem er uns nur die Ladung des Erdkörpers und des Wasserdampfes angibt, nicht aber die Ladung der Luft.

Anders würde die Sache sich verhalten, wenn man das Potentialgefälle mittelst des Luftballons in grösseren Höhen untersucht; ist die Luft selbst elektrisch, so müsste sich ein ganz analoger Einfluss geltend machen, wie er in Bezug auf den Wasserdampf schon ausführlich erörtert wurde, es müsste das Potentialgefälle mit der Höhe zunehmen; da aber die Dichte der Luft mit der Höhe nur sehr allmälig abnimmt (wenigstens im Vergleich zum Wasserdampf), so würde dieser Einfluss nur ein sehr geringer und kaum constatirbarer sein. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Ladung der Luft ihrer Dichte jeweilig proportional gesetzt werden darf; es ist aber auch vielfach die, wie mir scheint, schwer verständliche Ansicht verbreitet, es könne von der Erdladung sich ein Theil der nächstliegenden Luftschichte mittheilen und bis zu einer Tiefe von einigen Metern in dieselbe eindringen. Diese Ansicht ist aber nicht haltbar, denn wäre sie

berechtigt, so könnte das Potentialgefälle in der nächsten Nähe der Erdoberfläche nicht ein lineares sein, wie ich diess schon vor längerer Zeit für Höhen von $^1/_2$ — 40 Meter nachgewiesen habe, oder es müsste die Ladung der Luft unmerklich klein sein gegen die des correspondirenden Oberflächenstückes der Erde.

Es liegen auch Versuche vor, eine eventuelle Elektrisirung der Luft direct nachzuweisen. Mascart hat zu diesem Zwecke folgenden Weg eingeschlagen: eine mit dem Elektrometer leitend verbundene Flamme zeigt bekanntlich das Potential des Ortes, wo sie brennt; überdeckt man nun dieselbe mit einem zur Erde abgeleiteten Metallgitter, so wird dadurch jede Induction von Seite jener elektrischen Massen, die sich ausserhalb desselben befinden, von der Flamme abgehalten. Durch die Maschen des Gitters kann aber die Luft frei circuliren und ihre eventuelle Ladung der Flamme mittheilen. Mascart glaubt aus dem Umstande, dass eine so adjustirte Flamme keine Anzeigen von Elektricität gibt, auf die Abwesenheit einer eigenen Luftladung schliessen zu können; es scheint mir aber dieser Schluss aus den folgenden zwei Gründen nicht correct: 1. Gibt die Luft wirklich durch Leitung ihre Ladung an die Flamme ab, so kann dieser Process doch das Elektrometer niemals auf ein höheres Potential bringen, als dem Orte, wo die Flamme brennt, zukommt; darin besteht ja eben die Wirkung der Flamme. 2. Dieses Potential wird nur bedingt durch die Ladung der im Innern des Gitters befindlichen Luftmasse, und es ist wohl möglich, dass die Wirkung dieser Ladung ganz verschwindend ist, wenngleich die Wirkung ohne Gitter, also unter Einfluss der ganzen umgebenden Luft, sehr bedeutend erscheint. Denn denkt man sich um den Ort, wo die Flamme brennt, als Centrum concentrische Kugelschalen von der gleichen Dicke h geschlagen, so ist das Potential v, welches eine jede im Centrum erzeugt: $v = 4\pi\rho hr$, wenn man mit ρ die Raumdichte der Elektricität, und mit r den Kugelradius bezeichnet. Mit wachsendem r wird also die Wirkung immer grösser und der Effect des Gitters über der Flamme besteht darin, dieselbe nahezu vollständig dem Einflusse der Umgebung zu entziehen. Dass der innerhalb des Gitters zurückbleibende Rest keine merkliche Wirkung mehr ausübt, darf daher nicht als ein Beweis für die gänzliche Abwesenheit einer Luftladung angesehen werden.

Eher könnte man zu einem Resultate kommen, wenn man innerhalb des Gitters anstatt der Flamme einen isolirten mit dem Elektrometer verbundenen Conductor aufstellt; würde an diesen von der vorbeistreichenden Luft Elektricität abgegeben, so könnte wohl sein Potential allmälig merklich steigen und zwar bis zu jenem Werthe, der den einzelnen geladenen Partikelchen zukömmt.

Ich habe im Jänner und Februar 1886 eine Reihe diesbezüglicher Versuche ausgeführt, deren Resultate ich hier kurz mittheilen will. Die Flamme war auf der Plattform des Thurmes der meteorologischen Anstalt in Döbling bei Wien aufgestellt, von ihr führte ein gut isolirter Draht in ein unterhalb gelegenes Zimmer zu einem Quadrantelektrometer. Letzteres diente für die Ablesungen bei überdeckter Flamme, während bei frei brennender wegen des sehr hohen Potentiales ein calibrirtes Elektroskop verwendet werden musste. Es zeigte sich zunächst, dass innerhalb des Gitters das Potential alle Schwankungen, die ausserhalb vorgehen, mitmacht, wie auch schon Róiti beobachtet hatte, dass aber in den Pausen sich innerhalb kein constantes Potential nachweisen liess, das mehr als $^1/_{2000}$ des äusseren betrug. Ein solches Gitter blendet gleichsam die constante Wirkung der äusseren Massen ab, lässt aber alle Schwankungen durch; der Grund dieser Erscheinung liegt, wie ich schon früher einmal erwähnt habe, in der für schnelle Änderungen mangelhaften Ableitung des Gitters. Im vorliegenden Falle war dasselbe durch einen Draht mit dem Blitzableiter verbunden, nichtsdestoweniger war der Einfluss einer zweiten Erdleitung, die angebracht wurde, sehr deutlich, indem die Schwankungen an Intensität bedeutend abnahmen; bei idealer Ableitung würden sie wohl vollständig verschwinden.

Ersetzt man die Flamme durch einen Metallconductor, so ändern sich die Erscheinungen nur insoferne, als es dann gleichgiltig ist, ob man denselben mit dem Gitter überdekt oder nicht; das Elektrometer zeigt schwache, schnell wechselnde Potentiale, aber absolut keinen dauernden Ausschlag von bestimmter Richtung.

Die vorstehenden Beobachtungen beziehen sich auf schönes Wetter und klare Luft; anders wird die Sache, wenn man zwar bei klarem Wetter, aber Nebel in der unteren Luftschichte beobachtet. Während die Erscheinungen mit der Flamme ganz dieselben bleiben, zeigt der Metallconductor eine stetig wachsende

und zwar negative Ladung an, was offenbar nur dadurch zu erklären ist, dass der vorbeistreichende Nebel seine eigene negative Ladung zum Theil an den Conductor abgibt. Bis zu welcher Grenze auf diese Weise das Potential des Conductors steigt, konnte leider nicht constatirt werden, da das Quadrantelektrometer dazu nicht ausreichte, jedenfalls betrug es mehr als 10 Volt und konnte über das Vorzeichen der Ladung kein Zweifel sein.

Ob der Mangel eines solchen stetig wachsenden Potentiales bei reiner Luft nur der Kleinheit der vorhandenen Ladungen (im Vergleich zum Nebel) zuzuschreiben ist, oder ob gasförmiger Wasserdampf und Luft mit einem Metallconductor überhaupt nicht zu leitender Berührung kommen, wage ich nicht zu entscheiden, doch scheint mir das Letztere sehr wahrscheinlich. So viel geht aus dem Vorstehenden jedenfalls hervor, dass die Mascart'sche Methode nicht im Stande ist, die Frage nach einer eigenen Elektrisirung der Luft zu lösen; so unwahrscheinlich eine solche auch an und für sich ist, so verdient dieser Punkt doch die grösste Aufmerksamkeit von Seite der Physiker und Meteorologen, doch sehe ich vorläufig keinen Weg, der mit Sicherheit zu einer Entscheidung führen könnte.

II. Die im vorigen Abschnitte mitgetheilten Beobachtungen haben für die Grösse A, das normale Potentialgefälle an der Erdoberfläche bei Abwesenheit alles Wasserdampfes, einen viel höheren Werth ergeben als bisher angenommen wurde; wenngleich dieser Werth — 1300 Volt per Meter — noch mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet ist, so ist er doch gegenwärtig der wahrscheinlichste und es erübrigt, die elektrischen Constanten der Erde auf diesen neuen Werth zu reduciren.

Bezeichnen wir die Gesammtladung der Erde mit M, ihren Radius mit R, so ist ihr Potential

$$V = \frac{M}{R} \text{ und die Kraft: } -\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{M}{R^2} \text{ somit } V = -R\frac{\partial V}{\partial n}.$$

Wählen wir als Längeneinheit das Centimeter, so ist weiter

$$R = 7.10^8, \quad \frac{\partial V}{\partial n} = 13 \text{ und } V = -9.10^9.$$

Dieser letztere Werth gibt die Potentialdifferenz zwischen der Erde und einem Punkte im Weltraume an, der unendlich weit von allen elektrischen Massen entfernt ist. Nennen wir das Potential dieses Punktes Null im absoluten Sinne, so liegt dieser absolute Nullpunkt bei $+9.10^9$ Volt, gezählt vom Potential der Erde an.

Die Dichte der Erdladung ergibt sich aus der Formel

$$\mu = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V}{\partial n}$$

und ist in absoluten elektrostatischen Einheiten: $\mu = -0{\cdot}0035$.

Diese Elektricitätsmenge findet sich auf dem Quadratcentimeter der Erdoberfläche und daraus ergibt sich die Gesammtladung in den gleichen Einheiten:

$$M = -2.10^{16}.$$

Der elektrostatische Druck k, oder die Kraft, mit welcher die Ladung eines Quadratcentimeters nach aussen getrieben wird, ist ausserordentlich klein, nämlich:

$$k = 2\pi\mu^2 = 0{\cdot}000072 \text{ Dyn} = 7.10^{-8} \text{ Grm.}$$

Diese Grösse dürfte schwerlich durch irgend welche Hilfsmittel nachweisbar sein.

In Bezug auf die vorstehenden Grössen wäre noch Folgendes zu bemerken: Eine negative Erdladung von der angegebenen Grössenordnung existirt unzweifelhaft, denn ihr Vorhandensein folgt mit Nothwendigkeit aus der Thatsache des normalen Potentialgefälles, und zwar ganz abgesehen von den Ursachen die das Letztere bedingen; das Gleiche gilt von jenen Grössen, die von μ abgeleitet sind. Anders liegt die Sache in Bezug auf den Werth von V, der im Vorhergehenden mit -9.10^9 angegeben wurde, denn dieser gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass unsere Annahme einer lediglich negativen Erdladung richtig sei. Wollte man dagegen, wie es z. B. früher von W. Thomson geschehen ist, nebst dieser negativen noch eine gleiche positive Ladung in den höchsten Schichten der Atmosphäre annehmen, so wird der Werth von V auch noch von der Lage dieser letzteren abhängig. Es zeigt sich aber, dass dieser Einfluss kaum die Grössenordnung unseres Werthes beeinflussen kann; denn setzen

wir den Radius der Erde gleich R und den der concentrischen positiven Schichte gleich R', so wird das Potential V' der Erde nach dieser Annahme:

$$V' = -\frac{M}{R} + \frac{M}{R'}.$$

Nun ist, wie die schon mehrfach erwähnte Ballonfahrt gezeigt hat, die Luft nicht positiv, sondern, ganz unserer Hypothese gemäss, negativ elektrisch, und wenn dieser Zustand bisher auch innerhalb verhältnissmässig geringer Höhen constatirt wurde, so wird man denselben doch bis zu jenen Höhen als existirend ansehen können, innerhalb welchen die Luft den gleichen physikalischen Zustand zeigt. Wenn daher jene positive Schichte wirklich existirt — und ich muss bemerken, dass ihre Existenz lediglich hypothetischer Natur und durch keinerlei Anzeichen wahrscheinlich gemacht ist — so kann sie sich nur an der äussersten Grenze unserer Atmosphäre vorfinden, also in jenen Theilen derselben, die, wegen ihrer Unerreichbarkeit, leider so oft zu Trägern räthselhafter Erscheinungen gestempelt werden. Setzen wir die Entfernung dieser Theile vom Erdboden gleich einem Erdradius, so wird $R' = 2R$ und $V' = \frac{V}{2}$, d. h. das Potential der Erde wäre $-4{\cdot}5 . 10^9$ statt $9 . 10^9$. Aber selbst wenn wir die Höhe dieser fraglichen Schichten nur zu $\frac{1}{10}$ Erdradius annehmen, wird das Potential der Erde immer noch $-0{\cdot}8 . 10^9$ Volt betragen. Man sieht daraus, dass dieser Werth seiner Grössenordnung nach ziemlich unabhängig von den gemachten Voraussetzungen ist.

Wir wollen nun noch den Verlauf der elektrischen Niveauflächen um die Erde untersuchen, speciell die Abhängigkeit derselben vom Wasserdampfe der Luft; dazu ist allerdings die Kenntniss der geographischen Vertheilung des letzteren erforderlich und diese ist direct nicht bekannt. Wir können dieselbe aber mit für den vorliegenden Zweck vollkommen genügender Genauigkeit aus der Temperaturvertheilung an der Erdoberfläche ermitteln, wobei wir als durchschnittliche relative Feuchtigkeit 70% der Sättigung annehmen wollen. Es wird freilich in Wirklichkeit niemals gleichzeitig auf der ganzen Erdoberfläche dieser

Sättigungsgrad herrschen, die nachfolgenden Betrachtungen sollen aber auch nur ein schematisches Bild des elektrischen Feldes in der Nähe der Erde liefern, das sich, so weit das Beobachtungsmateriale reicht, der Wirklichkeit möglichst nähern soll.

Die Temperaturverhältnisse der Erdoberfläche sind ziemlich genau bekannt und ich halte mich diesbezüglich an die Zahlen, welche Spitaler[1] in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand mittheilt, dabei wollen wir nur die besser erforschte nördliche Halbkugel der Erde in Betracht ziehen, für die südliche werden die Verhältnisse im Grossen und Ganzen natürlich dieselben sein.

In der folgenden Tabelle VI sind unter φ die geographischen Breiten von 10 zu 10 Graden, unter T die einem jeden Parallel im Mittel zukommende Temperatur und unter p die entsprechenden Dunstdrucke angegeben, wobei, wie schon erwähnt, eine Sättigung von 70% vorausgesetzt ist.

Tabelle VI.

φ	Jänner		Juli		Jahresmittel	
	T	p	T	p	T	p
0	+26·2	17·6	+25·4	16·8	+25·9	17·3
10	+25·7	17·0	+26·7	18·2	+26·4	17·9
20	+21·7	13·4	+28·1	19·7	+25·6	17·1
30	+13·9	8·3	+27·3	19·0	+20·3	12·4
40	+ 3·9	4·3	+23·8	15·2	+14·0	8·4
50	— 7·2	1·8	+18·1	10·8	+ 5·6	4·7
60	—15·9	0·9	+14·1	8·4	— 0·8	3·0
70	—25·4	0·5	+ 7·2	5·3	— 9·9	1·5
80	—32·0	0·3	+ 2·6	3·9	—16·5	0·9
90	—36·0	0·2	+ 2·0	3 7	—20·0	0·6

Diese Tabelle enthält die vorgenannten Daten für den Jänner und Juli, sowie das Jahresmittel; aus demselben können wir uns zunächst die Grösse des normalen Potentialgefälles an der Erdoberfläche — die Grösse B der früheren Formeln — für alle Breitengrade ableiten nach der bekannten Gleichung 1)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial u}\right)_0 = B = \frac{A}{1 + kp_0},$$

[1] Wiener Akad. Denkschriften Bd. 51 (1886).

in welcher wir die Constanten A und k früher bestimmt und erhalten haben:

$$A = 1300 \text{ Volt}, \; k = 1 \cdot 31.$$

In der folgenden Tabelle VII finden sich für alle Breiten die so gerechneten Werthe von B für den Jänner, den Juli und im Jahresmittel angegeben.

Tabelle VII.

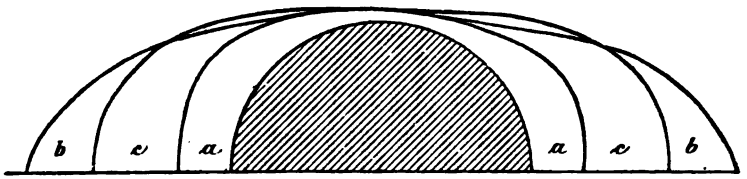
φ	Jänner		Juli		Jahresmittel	
	B	h	B	h	B	h
0	54	18·5	56	4·0	55	13·1
10	56	17·8	52	4·3	53	13·6
20	70	14·3	48	4·7	56	12·9
30	109	9·2	49	4·6	75	9·6
40	182	5·4	62	3·6	108	6·7
50	393	2·5	86	2·5	183	3·9
60	591	1·7	108	2·1	265	2·7
70	812	1·2	164	1·3	448	1·6
80	928	1·1	213	1·0	591	1·2
90	1000	1·0	224	1·0	722	1·0

Man kann aus dem Werthe von B ohne weiters die Gestalt der der Erde zunächst liegenden Niveauflächen construiren. Die Werthe von B geben das Potential in 1 Meter Höhe über der Erde; das würde z. B. im Jänner am Pol 1000 Volt sein, am Äquator findet sich das gleiche Potential aber erst in grösserer Höhe, indem es dort für das Meter nur 54 Volt beträgt. Da das Potentialgefälle innerhalb kleiner Strecken aber als linear angesehen werden kann, so gibt die Division der beiden Werthe von B unmittelbar in Metern die Höhe h, in welcher am Äquator das Potential gleichfalls den Werth 1000, wie am Pol, hat. Verfährt man für die übrigen Breiten auf gleiche Weise, so bekommt man alle Höhen h längs eines Meridianes, in welchen das Potential denselben Werth hat, wie am Pol in 1 Meter Höhe. Auf diese Weise sind die unter h angegebenen Zahlen der Tabelle VII ermittelt; sie sind in Metern ausgedrückt und geben den jeweiligen Abstand jener Niveaufläche von der Erde an, die am Pol in

1 Meter Höhe passirt. Wie man sieht, passirt dieselbe am Äquator je nach der Jahreszeit in 4—18, im Jahresmittel in 13 Metern Höhe.

Diese Verhältnisse sind in Fig. 3 graphisch dargestellt, die Curve *a* bezieht sich auf den Juli, *b* auf den Jänner und *c* auf das Jahresmittel. Der Massstab dieser drei Niveauflächen ist nicht der gleiche, indem sie alle durch denselben Punkt am Pol gelegt wurden, ihre Gestalt wird aber dadurch nicht alterirt.

Fig. 3.



Es ist auffallend, wie dicht gedrängt selbst im Jahresmittel in den Polargegenden die Niveauflächen zunächst der Erde im Vergleich mit jenen am Äquator sind und wie plötzlich circa vom 60. Breitegrad an abwärts die Ausbauchung derselben sich zeigt; ebenso auffallend ist die verhältnissmässig geringe Änderung derselben innerhalb der heissen Zone, wobei jedoch auf der nördlichen Halbkugel noch der Umstand mitspielt, dass der Wärmeäquator in circa 10° n. B. liegt.

Im Allgemeinen ist das Potentialgefälle in den Polargegenden 13mal, im Sommer 4mal, im Winter sogar 18mal so gross als am Äquator; die elektrostatische Kraft, d. h. die Kraft, mit welcher die Ladung der Erde die Oberfläche der letzteren zu verlassen strebt, ist aber dem Quadrate dieser Zahlen proportional. Diese Kraft ist demnach in den Polargegenden 16—330mal, im Jahresmittel aber 170mal so gross als in der heissen Zone. Man wird angesichts dieser Zahlen und des Verlaufes der Niveauflächen in Fig. 3 unmittelbar an die vehementen elektrischen Vorgänge in den Polargegenden speciell an das Nordlicht erinnert; wenn es auch gewagt wäre, die Ursache des letzteren direct in einer Ausströmung der Elektricität zu suchen, so ist doch so viel gewiss, dass die in den Polargegenden so intensive elektrostatische Kraft auf alle in der Atmosphäre aus welcher Ursache immer vorgehenden elektrischen Processe gerade in jenen Gegenden von besonderem Einflusse sein muss.

Vergleicht man die Niveauflächen *a* und *b* (Fig. 3), die sich auf den Jänner, respective Juli beziehen, so würde man daraus folgern, dass, wenn obiger Einfluss existirt, derselbe im Winter bedeutender sein muss als im Sommer. Nun zeigt das Nordlicht, wie aus der von Fritz gegebenen Zusammenstellung aller bisherigen Beobachtungen folgt, in der That eine sehr ausgeprägte jährliche Periode, indem auf die Wintermonate mehrere hundert, auf Juni und Juli dagegen kaum einzelne, mitunter gar keine Nordlichter entfallen. Da diese Periode jedoch nur aus mit dem Auge angestellten Beobachtungen folgt, im Sommer aber die langen und hellen Tage das Sichtbarwerden der Nordlichter offenbar verhindern, so wird man denselben keinen Werth, jedenfalls nicht in dem grossen scheinbaren Betrage beilegen können. Da Nordlichter immer mit Störungen der magnetischen Elemente verbunden sind, so würden die letzteren hier einen viel verlässlicheren Aufschluss geben können, allein die bisher vorliegenden Messungen, namentlich aus höheren Breiten, sind so wenig umfassend, dass sich daraus kein Schluss auf die Häufigkeit der Störungen ziehen lässt. Das einzige, was mit Sicherheit daraus hervorgeht ist, dass die Intensität der Sörungen in höheren Breiten im Winter eine viel beträchtlichere ist als im Sommer; dies würde allerdings sehr für einen Zusammenhang zwischen Nordlicht und elektrostatischer Kraft sprechen.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Niveauflächen der Erde in grösseren Höhen gestalten. Die in Fig. 3 gezeichneten gelten für die unmittelbare Oberfläche der Erde, in je grössere Höhen wir gelangen, desto mehr muss offenbar der Einfluss des Wasserdampfes verschwinden, und jene Niveauflächen, die über allem Wasserdampf liegen, werden bald in Formen übergehen, die von der Kugelgestalt unmerklich abweichen. Um dieses Verhalten genauer zu verfolgen, benützen wir Gleichung 4), die uns das Potentialgefälle in einer beliebigen Höhe als Function des an der Erdoberfläche gleichzeitig herrschenden darstellt. Es ist

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_n = \frac{A-B}{2\cdot 68}(n - 0\cdot 123\, n^2 + 0\cdot 005\, n^3) + B \qquad 4)$$

und daraus erhält man das Potential V_n in der Höhe n:

$$V_n = \frac{A-B}{2\cdot 68}(0\cdot 5n^2 - 0\cdot 041n^3 + 0\cdot 001n^4) + B.n$$

Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass die Längeneinheit für die Potentialgefälle A und B in dieser Formel 1 Meter, für die Höhe n aber 1000 Meter ist; bei Formel 4 war es gleichgiltig, wie früher gezeigt wurde, welche Einheit wir für n wählen, das ist aber jetzt nicht mehr der Fall, wo die n sämmtlich in einer um 1 höheren Potenz erscheinen. Wenn wir daher zur Vermeidung grosser Zahlen als Einheit der Höhen 1000 Meter beibehalten wollen, so müssen wir noch die rechte Seite der vorstehenden Gleichung mit 1000 multipliciren und erhalten

$$V_n = 1000\,\frac{A-B}{2\cdot 68}(0\cdot 5n^2 - 0\cdot 041n^3 + 0\cdot 001n^4) + 1000.B.n \quad 5)$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir V in Volt ausgedrückt, wenn wir für A, B und n die bisherigen Grössen einsetzen. In der folgenden Tabelle VIII sind auf diese Weise die Potentiale für einige Höhen am Äquator und am Pol gerechnet, man darf dabei aber nicht die Grenzen, innerhalb welcher die Formel für die Abnahme des Wasserdampfes Giltigkeit hat, überschreiten; am Äquator erstreckt sich letztere wohl bis zu 7000 Metern, am Pol ist sie dagegen schon bei 4000 Metern erreicht. Ich habe dabei jene geographische Vertheilung des Wasserdampfes vorausgesetzt, wie sie der mittleren Jahrestemperatur der nördlichen Halbkugel entspricht, wo also die der Erde zunächst liegenden Niveauflächen die Gestalt der Curven *cc* in Fig. 3 haben. Die Grösse B ist demnach (Tabelle VII) 55 für den Äquator und 722 für den Pol.

Tabelle VIII.

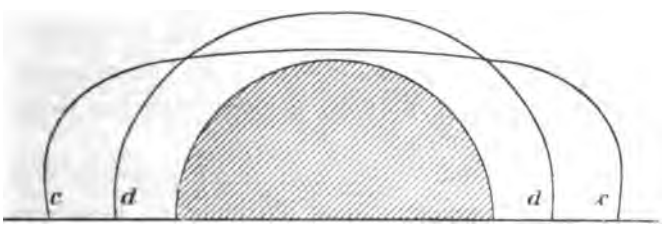
	Äquator	Pol
n	V_n	V_n
0·001	55	722
1	268000	821000
2	898000	1811000
3	1770000	2918000
4	2864000	—
7	6509000	—

Durch graphische Interpolation erhält man aus diesen Zahlen leicht die Höhen h_a und h_p, die am Äquator, respective Pol ein und demselben Potential entsprechen; so ist z. B.:

V	h_a	h_p	$\frac{h_a}{h_p}$
722	0·013	0·001	13·0
2860000	4·0	2·9	1·35

Die beiden den vorstehenden Potentialen entsprechenden Niveauflächen sind in Fig 4 gezeichnet: *cc* ist jene, die den Pol in 1 Meter Höhe passirt, während *dd* diess in einer Distanz von 2·9 Kilometern thut. Diesen Distanzen ist in Fig. 4 natürlich ein willkürlicher Masstab zu Grunde gelegt, da es ja nur auf die Form der einzelnen Curven ankommt. Man sieht aus der Zeichnung, sowie aus dem Werthe $\frac{h_a}{h_p}$, dass schon in einer Höhe von 4000 Metern über dem Äquator die Niveauflächen sich merklich der Kugelgestalt nähern.

Fig. 4.



III. Der supponirte Zusammenhang zwischen dem normalen Potentialgefälle an der Erdoberfläche und dem Wassergehalte der Luft ist durch das Voranstehende, wie ich glaube, zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht; einen deutlichen Einblick in denselben wird man aber zumeist von Messungen des Potentialgefälles in höheren Luftschichten erhalten, in erster Linie also durch Beobachtungen im Ballon. Da diese aber nur in seltenen Fällen ausführbar sind, so wäre irgend eine andere Methode zur Erreichung dieses Zweckes sehr erwünscht. Von Beobachtungen auf hohen Bergspitzen muss, wenigstens in dieser Beziehung, Abstand genommen werden, weil für das Potentialgefälle auf denselben nicht allein die umgebende Atmosphäre, sondern in

erster Linie die geometrische Configuration massgebend ist. Die Niveauflächen, welche in der Ebene in gewissen Abständen übereinander verlaufen, liegen über der Spitze eines Berges selbstverständlich bei weitem dichter gedrängt, d. h. das Potentialgefälle erscheint dort an und für sich schon sehr vergrössert. Eine Berechnung dieses Einflusses ist aber ganz ausgeschlossen, da selbst kleine Abweichungen des Berges von der der Rechnung zu Grunde gelegten Form, wenn sie sich in der Nähe des Beobachtungsortes befinden, bedeutende Störungen erzeugen.

Es muss daher das Potentialgefälle auf der Spitze eines Berges immer höher sein als das gleichzeitig in der benachbarten Ebene herrschende, erstens weil die über dem Beobachtungsorte befindliche Menge Wasserdampfes geringer ist und zweitens wegen der Gestalt des Berges; es muss also das Potentialgefälle daselbst auch höher sein, als es unter gleichen Umständen an einem eben so hoch, aber frei in der Luft gelegenen Punkte wäre.

Ich habe eine derartige Messung am 29. August 1886 auf der Spitze des 1780 Meter hohen Schafberges bei schönstem Wetter ausgeführt; es ergab sich ein sehr constanter Werth von 2000 Volt per Meter, während gleichzeitig in der Ebene der Werth 100 beobachtet wurde. Nach Curve II (Fig. 2) würde einem freien Punkte gleicher Höhe der Werth 730 Volt zukommen; es ist also in der That die Wirkung der geometrischen Gestalt des Berges eine sehr bedeutende.

Es fragt sich nun, ob es nicht durch passende Wahl des Beobachtungsortes gelingt, diese Wirkung zu beseitigen; ich glaube, man ist von derselben frei, wenn man nicht auf der Spitze eines Berges, sondern in der Mitte eines Hochplateau beobachtet. Über einem solchen liegen nämlich die Niveauflächen nur an den Rändern, nicht aber in der Mitte dichter gedrängt, als in der Ebene, vorausgesetzt, dass die Höhe derselben ein gewisses Verhältniss zu dessen Ausdehnung nicht überschreitet.

Ich habe auf experimentelle Weise die Dimensionen bestimmt, die für eine parallelopipedische oder flach cylindrische Erhöhung einer ebenen Fläche noch zulässig sind, indem ich die dem Potentionalgefälle proportionale Dichte mittelst Probescheibchen und Elektrometer mass. Es wurde zu diesem Zwecke eine quadratische leitende Platte von 70 cm. Seitenlänge isolirt geladen und

vorerst dass Verhältniss der Dichten im Mittelpunkte und in einem markirten Randpunkte bestimmt, der circa 10 cm. vom Rande entfernt lag. Dieses Verhältniss betrug 1·38; dann wurde auf den Mittelpunkt eine kreisrunde Metallplatte von 10 cm. Durchmesser und 0·8 cm. Höhe gelegt und dasselbe Verhältniss zu 1·39 bestimmt, welcher Werth für eine Metallplattenschichte von 2·0 cm. Höhe 1·35 wurde. Diese Differenzen sind immer noch nicht von Belang und man kann sagen, dass auf einem kreisrunden Plateau von fünffachem Durchmesser der Höhe in der Mitte dasselbe Potentialgefälle herrscht wie in der Ebene. Das gilt aber nur für die Mitte; wurde anstatt des Centrums der Kreisplatte mit dem Probescheibchen ein Punkt in der Mitte eines Radius berührt, so änderte sich dadurch das gesuchte Verhältniss schon um 6%.

An Stelle der Kreisplatten wurde auch ein leitender parallelopipedischer Körper von 21 Ct. Länge, 12 Ct. Breite und 6 Ct. Höhe verwendet; das Verhältniss der Dichten im Mittelpunkte seiner Oberfläche und im Vergleichspunkt ergab sich zu 1·37, also wieder der ursprüngliche Werth. Auch hier konnte man mit dem Probescheibchen bis in die Hälfte einer Diagonale der Oberfläche gehen, bevor eine Abweichung um 5% eintrat. Man sieht aus diesen Zahlen, dass man sehr wohl natürliche Plateaux, wenn sie isolirt liegen, zur Bestimmung des Einflusses des Wasserdampfes verwenden kann, indem man gleichzeitig auf ihrer Höhe und in der Ebene Messungen anstellt.

Was die Berechnung solcher Messungen anbelangt, so wäre noch Folgendes zu bemerken: Ist das Plateau nur wenig ausgedehnt, etwa einige Kilometer, so dass man annehmen kann, die Hauptmasse des Wasserdampfes darüber stamme nicht von dem Plateau selber, sondern habe die gleiche Provenienz wie der Wasserdampf über der Ebene, so geschieht die Berechnung wie für eine Messung im Luftballon, d. h. nach der Formel 4). Ist das Plateau aber sehr ausgedehnt, so dass der Wasserdampf darüber aller vom Plateau selbst herrührt, so muss die Berechnung nach Formel 1) geschehen und die gleichzeitige Beobachtung in der Ebene wird überflüssig; die Ebene und das Plateau verhalten sich im letzteren Falle nicht wie zwei übereinanderliegende Punkte ein und derselben Luftmasse, sondern wie ein und derselbe Ort

sich zu verschiedenen Jahreszeiten verhält. Deshalb ist auch eigentlich nur die Messung auf kleinen Plateaux, die Ballonfahrten ersetzt und einen directeren Zusammenhang zwischen Potentialgefälle und Wasserdampf erkennen liesse, von Wichtigkeit, und ich hoffe bald Gelegenheit zu haben, auch derartige Beobachtungen ausführen zu können.

Eine Untersuchung, die sich auf dem Gipfel eines hohen Berges ausführen liesse, wäre auch die folgende: Es ist bekannt, dass der tägliche Gang der Luftelektricität eine ziemlich ausgeprägte Periode zeigt, die ihren Ursprung wohl in der wechselnden Constitution der Wasserdampfatmosphäre in der Nähe des Erdbodens hat. Befindet man sich aber über dem grösseren Theile des Wasserdampfes, was in einer Höhe von 2—3000 Metern schon erreicht ist, so ist zu erwarten, dass die Periode an Intensität sehr verliert, wenn nicht ganz verschwindet. Es käme dabei natürlich gar nicht auf den absoluten Werth des Potentialgefälles an, sondern nur auf dessen tägliche Variation; die Natur des Beobachtungsortes ist daher gleichgiltig, nur muss derselbe immer der gleiche bleiben. Auch derartige Beobachtungen beabsichtige ich auszuführen.

Ich theile nun noch einige Beobachtungen und Messungen mit, die ich im Laufe der letzten Jahre anzustellen Gelegenheit hatte und welche sich zwar nicht auf den normalen elektrischen Zustand der Atmosphäre beziehen, doch aber mit dem Gegenstande der vorliegenden Abhandlung in innigem Zusammenhange stehen.

Wenn die Erdoberfläche eine negative Ladung besitzt, so müssen alle leitenden Theilchen, die sich von derselben ablösen, wie: Wasserstaub oder trockener Staub, gleichfalls negativ elektrisch sein. Das Zutreffen dieser Folgerung für trockenen Staub hat man schon lange erkannt, so z. B. Siemens bei seiner Beobachtung in der Nähe der Pyramiden in Egypten; ebenso fand Dellmann bei seinen durch Jahre fortgesetzten Messungen im Freien, dass Staub in der Nähe des Beobachtungsortes sich immer wie eine negativ elektrische Masse verhalte. Man hat diese Elektrisirung des Staubes gewöhnlich der Reibung zugeschrieben, ich glaube aber, dass letztere dabei gar keine wesentliche Rolle spielt, sondern dass der Staub, wie der Wasserdampf, beim Verlassen der

Erde negative Elektricität mitführt. In dieser Meinung wurde ich nur bestärkt durch Beobachtungen an Wasserstaub, wie er durch eine mässige Brandung des Meeres an flacher Küste erzeugt wird.

Ich beobachtete am Lido in Venedig, also auf einer ganz flachen und freien Sandbank, längs welcher die Wellen ganz allmälig auflaufen, und fand, dass bei glatter See das Potentialgefälle dasselbe bleibt, ob man den Stock mit der Flamme in den unmittelbaren Bereich der flachen Wellen steckt oder hundert Meter landeinwärts; ist die See aber etwas bewegt, so dass durch das Überstürzen der Wellen (das aber nicht am Beobachtungsorte selbst, sondern circa 50 Meter vom Ufer vor sich ging) viel Wasserstaub in die Luft kommt, so findet man das Potentialgefälle in unmittelbarer Nähe des Wassers kleiner als landeinwärts, ein Beweis, dass dieser Wasserstaub negativ elektrisch ist.

So fand ich z. B. an einem klaren Tag und bei mässigem Wellengang das Potentialgefälle hundert Meter vom Ufer gleich 232 Volt, am Ufer selbst dagegen nur 160 Volt. An einem anderen Tage wurde dagegen bei ganz glatter See an beiden Orten genau derselbe Werth, 138 Volt, erhalten. Ich hatte wiederholt Gelegenheit, diesen Einfluss des Wasserstaubes zu beobachten, und derselbe erscheint mir namentlich aus dem Grunde von Interesse, weil man hier nicht wohl von einer Elektrisirung desselben durch Reibung, am Wasser selbst, sprechen kann; es scheint mir das vielmehr ein directer Beweis für die Convection der Elektricität von der Erdoberfläche aus zu sein.

Ganz wie die Wassertheilchen des Meeres verhält sich unserer Annahme nach auch der Wasserdampf; eine Wolke, die sich aus demselben bildet, muss daher negativ elektrisch geladen sein. Dass dies in den allermeisten Fällen der Fall ist, habe ich seinerzeit schon erörtert, auch findet man, wenigstens so weit meine Beobachtungen reichen, das herabfallende Regenwasser fast immer negativ. Eine Wolke kann aber in doppelter Weise auf das Potentialgefälle des Beobachtungsortes wirken: erstens durch ihre eigene Ladung, zweitens durch die in ihr auftretende Induction. Die erste Wirkung lässt sie negativ erscheinen, die zweite aber positiv. Es kann nun vorkommen, dass eine Wolke durch theilweises Verdunsten oder durch Regen ihre negative

Ladung verliert, eine solche muss dann durch Induction wie positiv geladen erscheinen.

Bei Aufstellung von Gewittertheorien werden Wolken mitunter wie leitende Massen behandelt; obwohl diese Ansicht nicht plausibel ist, da die Wolken aus discreten leitenden Theilchen bestehen, also ganz die Constitution der Dielektrika haben, so habe ich doch noch diesbezüglich Beobachtungen angestellt. Wenn in einem Gebirgsthale dichte Stratusschichten ringsum auf den Bergen auflagern und fast bis an die Erde reichen, so müsste, wenn diese Schichten Leiter im gewöhnlichen Sinne wären, offenbar das Potentialgefälle in dem so geschlossenen Raume auf Null sinken; das trifft aber nur in den seltensten Fällen zu. In der Regel behält es einen beträchtlichen positiven Werth (negative habe ich niemals beobachtet) oft, namentlich nach längerem Regenwetter, ist es ganz so wie bei schönem Wetter, die Wolkenschichte wirkt also gar nicht. Es folgt daraus, dass man Wolken durchaus nicht als zusammenhängende Massen betrachten darf.

Ich habe früher von der Induction gesprochen, die in jeder der Erde sich nähernden Wolke auftreten muss und dieselbe positiver erscheinen lässt, als sie wirklich ist. Ich glaube, dass auf diese Induction auch die öfters beobachtete positive Natur des Nebels zurückzuführen ist. Bei Besprechung der Methode von Mascart wurde schon eines Versuches gedacht, der die negative Elektrisirung der Nebeltheilchen zeigte; die bei ruhigem Nebel ausgeführten Messungen (Tabelle I) lassen auch keinen besonderen Effect derselben erkennen, dagegen verhält sich die Sache ganz anders bei Beobachtung der Herbstnebel, wie sie am frühen Morgen klaren Tagen vorauszugehen pflegen. Bei drei Beobachtungsreihen, die ich an solchen auszuführen Gelegenheit hatte, glaube ich die deutliche Wahrnehmung gemacht zu haben, dass nicht so sehr die Anwesenheit des Nebels als vielmehr dessen Steigen und Sinken über dem Beobachtungsorte von Einfluss ist. Solange der Nebel festliegt, zeigt das Potentialgefälle einen constanten Werth, dieser steigt aber plötzlich, sowie das Sinken des Nebels beginnt. Ich habe diese Erscheinung in mehreren Fällen beobachtet und wenn sie sich als die Regel herausstellt, so kann man sie wohl der in der bewegten Nebelmasse auftretenden Induction zuschreiben.

Es wurde früher erwähnt, dass das Regenwasser immer negativ ist; eine Ausnahme davon habe ich nur im Winter gefunden, wenn Regen und Schnee abwechselnd fällt. Letzterer scheint immer positiv zu sein, obwohl ich nur wenige Beobachtungen darüber anzustellen Gelegenheit hatte, und seine positive Ladung ist wohl auf die Reibung beim Herabfallen zurückzuführen. Denselben Grund möchte ich der positiven Ladung des Regenwassers im Winter zuschreiben, das in grösseren Höhen jedenfalls als Schnee existirt hat. Eine systematische Untersuchung der Niederschläge nach dieser Richtung wäre wohl sehr wünschenswerth, und an einem dazu eingerichteten Institute auch leicht ausführbar.

Beobachtungen über Gewitter sollten womöglich in der Ebene angestellt werden, wo ein freier Horizont die Beurtheilung der in der Atmosphäre gleichzeitig vor sich gehenden Veränderungen in weitem Umkreise gestattet. Ich habe leider nur im Gebirge zu beobachten Gelegenheit gehabt, und fand im Allgemeinen den Zeichenwechsel des Potentialgefälles beim Heranziehen des Gewitters bestätigt. Sehr auffällig war die Wirkung der Blitze auf das Elektroskop, indem dieselben, selbst wenn sie sich in einer Entfernung von circa 20 Kilometer entluden, ein plötzliches heftiges und ganz gleichzeitiges Ausschlagen der Blättchen zur Folge hatten. Es beschränkte sich aber diese Erscheinung ausschliesslich auf Zickzackblitze, während Flächenblitze auch in nächster Nähe nicht die geringste Wirkung zeigten. Dieser Unterschied ist sehr auffallend; er lässt sich vielleicht darauf zurückführen, dass die ersteren zwischen Wolken und Erde übergingen, letztere dagegen nur zwischen Wolken. Im ersteren Falle muss dem Blitzschlage eine Induction auf der Erde vorangegangen sein, deren Ausgleichung im Momente des Blitzes ihre Wirkung in der Erde selbst bis zum Beobachtungsorte erstreckte.

Vor vielen Jahren habe ich von der Spitze des Schafberges aus bei Tage die Erscheinung beobachtet, dass aus einer etwas unterhalb stehenden Gewitterwolke heftige Blitze nach oben in den blauen Himmel fuhren; wie ich nun einer Untersuchung Reimann's[1] über Gewittererscheinungen entnehme, scheint diese Bewegung der Blitze nach aufwärts, namentlich nach

[1] Meteorologische Zeitschrift Mai 1887.

Beobachtungen auf der Schneekoppe, durchaus nichts Seltenes, ja mit Rücksicht auf die Schwierigkeit ihrer Beobachtung sogar die Regel zu sein. Diese an und für sich auffallende Erscheinung ist aber die nothwendige Consequenz der Kraft, welche durch das elektrische Feld der Erde erzeugt wird; denn ist die Gewitterwolke negativ geladen, so muss das Potentialgefälle nach oben im Allgemeinen einen grösseren Werth haben als nach unten gegen die Erde, und Blitze nach oben müssten, gleichgute Leitungsbahnen vorausgesetzt, häufiger auftreten als in entgegengesetzter Richtung. Jedenfalls dürfte diese Erscheinung durch jede andere Hypothese als die hier zu Grunde gelegte nur sehr schwer zu erklären sein.

Ich glaube durch die vorstehenden Untersuchungen den fraglichen Zusammenhang zwischen atmosphärischer Elektricität und Wassergehalt der Luft so weit klar gestellt zu haben, als dies durch die Beobachtungen eines Einzelnen und in verhältnissmässig kurzer Zeit möglich ist; aber einen wirklichen Einblick in die elektrischen Verhältnisse unseres Planeten wird man erst durch systematische über die ganze Erdoberfläche vertheilte Beobachtungsstationen erhalten, wie dies seinerzeit mit Rücksicht auf das magnetische Verhalten der Erde der Fall war, und unter der Voraussetzung, dass diese Stationen nicht, wie bisher üblich, willkürliche Grössen messen, sondern jene Grösse, auf die es hier einzig und allein ankommt: das normale Potentialgefälle.

Phys. Cab. Univ. Wien.

Bericht über die von E. Drory ausgeführten Beobachtungen der atmosphärischen Elektricität in der heissen Zone.

Herr E. Drory hat gelegentlich einer Reise um die Welt an verschiedenen Punkten der heissen Zone Messungen des normalen Potentialgefälles ausgeführt; ich erlaube mir die Resultate derselben in seinem Namen zu publiciren und zwar in directem Anschlusse an vorstehende Abhandlung, auf deren Inhalt sie ja unmittelbar Bezug haben. Dabei kann ich nicht umhin, Herrn E. Drory sowohl für die Mühe, welche er auf diese Beobachtungen verwendete, als auch für die Liebenswürdigkeit,

mit welcher er mir die Resultate derselben zur Verfügung gestellt, hiemit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Sind die Beobachtungen auch infolge ungünstiger Witterungsverhältnisse nicht sehr zahlreich, so sind sie doch die ersten und einzigen aus jenen Gebieten der Erde und als solche für die Theorie der Luftelektricität von fundamentaler Bedeutung.

Die Beobachtungen sollten eigentlich nur ein qualitatives Resultat anstreben, nämlich die Frage zur Entscheidung bringen, ob das normale Potentialgefälle in allen Breiten sein positives Vorzeichen behält oder, wie einige Theorien fordern, in der Nähe des Äquators ins Negative übergeht. Es wurde aber nicht nur diese Frage vollkommen gelöst, sondern auch in quantitativer Beziehung eine schöne Übereinstimmung mit der hier vertretenen Theorie erzielt.

Die Messungen wurden sämmtlich mit den schon öfters erwähnten transportablen Elektroskopen ausgeführt, welche sich auf der ganzen Reise zur vollen Zufriedenheit bewährt haben. Leider konnten nicht gleichzeitig mit den elektrischen Messungen auch solche des jeweiligen Dunstdruckes gemacht werden; für die Beobachtungen an normalen schönen Tagen wurde derselbe daher unter Berücksichtigung der Beobachtungszeit aus den mehrjährigen Aufzeichnungen der betreffenden Stationen ermittelt. Man kann schon aus diesem Grunde eine sehr genaue Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht erwarten, eine solche ist aber bei vereinzelten Beobachtungen überhaupt ausgeschlossen und muss man sich diesbezüglich auf ein Übereinstimmen oder Nichtübereinstimmen im Grossen und Ganzen beschränken.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Beobachtungen angeführt; wenn sich in der Colonne „Bemerkung" nichts verzeichnet findet, so besagt dies, dass die Messung unter ganz normalen Umständen stattgefunden hat, so weit sich dies nach dem Augenscheine beurtheilen lässt.

Ort der Beobachtung	Jahr	Tag	Stunde	Temp.	Abs. Feuchtigkeit	$\frac{\partial V}{\partial n}$	Bemerkung
Rand der Wüste zwischen den Pyramiden von Saggarah und Gizeh	1886	25. XII.	3 p.	+18·5	—	− 28	
Suez	„	29. XII.	3 p.	+19·5	8·3	+116	
„	„	„	„	„	„	+ 96	
Colombo	1887	16. I.	$10^1/_2$a	+31·5	19·5	+ 85	
„	„	23. I.	12	+29·5	„	+106	
„	„	26. I.	9 a.	+28·5	„	+135	
„	„	„	$9^1/_4$a	„	„	+218	
Penang	„	9. II.	8 a.	+31·0	22	+ 66	
„	„	„	10 a.	+32·0	„	+ 58	
Albany	„	7. III.	$12^1/_2$p.	+26·0	11·7	+ 73	
Adelaide	„	11. III.	12	+27·0	8·0	+ 33	Wind und Staub
Sydney	„	17. III.	$2^1/_2$p.	+28·0	13·8	+ 63	
Christchurch	„	1. IV.	5^h 30p	+17·0	8·8	+ 45	bis 5p. war der Himmel ganz bedeckt.
55° 29′ S. B. / 98° 29′ W. v. G. auf See	„	18. IV.	12	+11·0	4—4·5	>165	

Zu diesen Beobachtungen wäre nur noch Folgendes zu bemerken: Sie geben, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, alle mit Ausnahme der ersten ein positives Potentialgefälle; dass am Rande der Wüste ein negatives beobachtet wurde, steht ganz in Übereinstimmung mit der am gleichen Orte, wenn auch nur qualitativ ausgeführten Messung von Siemens, und beweist, dass die Luft dort, anscheinend rein und klar, doch mit Wüstenstaub geschwängert ist, welch' letzterer negative Elektricität durch Convection von der Erde mit sich führt. In Suez, Penang, Albany, Sydney, sowie bei der Beobachtung auf See waren die Verhältnisse ganz normale; bei letzterer Messung wurde die Flamme an einem bestimmten Punkte am Bug des Steamers „Doric" aufgestellt, und später, im Hafen von Rio, die Reduction dieser Messung auf die Ebene ausgeführt; leider war dabei der Himmel bedeckt, so dass letztere Beobachtung ihrem absoluten Werthe nach nicht verwendbar ist, wenngleich sie ihren Zweck als Reduction selbstverständlich erfüllte.

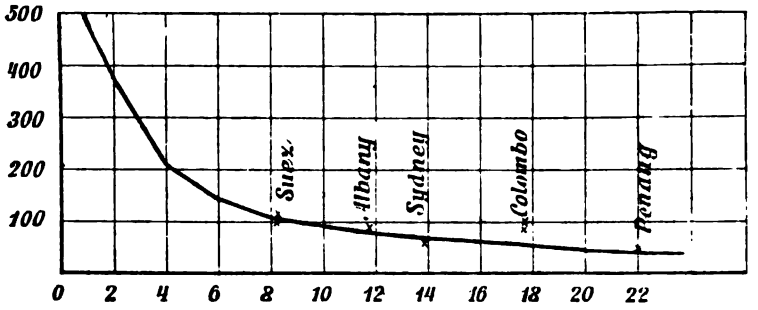
Von den Messungen in Colombo sind die an den beiden ersten Tagen ausgeführten auch normal, dagegen scheint der 26. I., obwohl ein schöner Tag, in elektrischer Beziehung nicht normal gewesen zu sein; dafür spricht nicht nur der absolute Werth, der beobachtet wurde, als namentlich die ausserordentliche Variation desselben im Laufe einer Viertelstunde. Ähnliches kommt an normalen Tagen nicht vor und wurde auch weder bei der Doppelbeobachtung in Suez, noch bei der in Penang beobachtet.

Die Messungen von Adelaide in Südaustralien und von Christchurch in Neuseeland sind, wenigstens ihrem absoluten Werthe nach leider nicht als normale zu betrachten, die erstere, weil der Beobachtungsort bei ziemlich starkem Winde vielem Staube ausgesetzt war — daher auch die Kleinheit des Potentialgefälles — und die letztere, weil der Himmel bis 5 Uhr Nachmittags vollkommen bedeckt war und sich erst eine halbe Stunde vor der Beobachtung ausheiterte.

Für eine Vergleichung in quantitativer Beziehung verbleiben somit neun Messungen von folgenden Orten: Suez, Colombo, Penang, Albany, Sydney und auf der Höhe des Cap Horn im stillen Ocean. In der folgenden Fig. *A* ist die früher aus den Wiener Beobachtungen berechnete Curve gezeichnet, die die

Abnahme des Potentialgefälles mit zunehmendem Dunstdrucke darstellt und die, soweit sie die Wiener Beobachtungen umfasst, schon in Fig. 1 wiedergegeben wurde.

Fig. *A*.



In Fig. *A* sind nun die Messungen von vorstehenden Orten eingetragen, und man wird zugeben müssen, dass zwischen Rechnung und Beobachtung nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Beziehung eine sehr befriedigende Übereinstimmung herrscht, namentlich wenn man bedenkt, dass man es hier nicht mit Mittelwerthen, sondern mit den Resultaten einzelner Messungen zu thun hat. Eine bemerkenswerthe Differenz zeigen nur die Werthe von Colombo, und es muss diesbezüglich erwähnt werden, dass nach den Aussagen der Einwohner während der Zeit der Beobachtungen und schon vorher eine ganz aussergewöhnliche Trockenheit der Luft herrschte, so dass der aus den früheren Jahren entnommene Werth des Dunstdruckes offenbar ein viel höherer ist als der wirkliche war; dadurch würde das ungewöhnlich hohe Potentialgefälle seine Erklärung finden.

Von besonderem Interesse ist auch die auf der Höhe des Cap Horn im stillen Ocean ausgeführte Messung; sie zeigt gegen die früheren ein sehr hohes Potentialgefälle (es konnte wegen zu grosser Empfindlichkeit des Elektroskopes nur die untere Grenze bestimmt werden) als Gefolge der erreichten hohen Breite und des niedrigen Dunstdruckes. Nach den meteorologischen Beobachtungen, die seinerzeit am Cap Horn ausgeführt wurden, hat der Dunstdruck dort im März und April einen Werth von 4—4·5 Mm.

Die in Fig. *A* dargestellten Beobachtungsresultate zeigen somit, dass die theoretisch gefolgerte Curve nicht nur für unsere Breiten, sondern auch für die heisse Zone der Wirklichkeit entspricht; es ist somit der weitaus grösste Theil derselben experimentell untersucht und es fehlen jetzt nur noch Messungen aus möglichst hohen Breiten, d. h. bei möglichst niedrigem Dunstdrucke, um auch das letzte Stück derselben einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Die Thatsache, dass das normale Potentialgefälle in der heissen Zone dasselbe Vorzeichen behält wie in höheren Breiten, ist mit Rücksicht auf manche Theorien der Luftelektricität von höchster Bedeutung.

So folgert zum Beispiel Lemström[1] aus der bekannten Theorie Edlund's, dass in der Nähe des Äquators das Potentialgefälle das Zeichen wechseln müsse, und das Nichtzutreffen dieser Erscheinung allein würde, abgesehen von anderen Umständen, genügen, berechtigte Zweifel in Edlund's Theorie zu setzen. Auch dass die absolute Grösse des Potentialgefälles gegen den Äquator zu abnimmt, widerspricht allen Theorien, die den Ursprung der Luftelektricität in einer durch die Bewegung der Erde hervorgebrachten Reibung der Luft suchen, so z. B. der jüngst von Kiesel[2] aufgestellten; es ist überhaupt zu bedauern, dass auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektricität, wo doch vor allem Zahlen nothwendig wären, immer mehr und mehr auf Speculationen aufgebaute Theorien entstehen, während das brauchbare Beobachtungsmateriale nur sehr langsam wächst.

Umsomehr muss man es Jedem danken, der auf Reisen seine kostbare Zeit diesem höheren Zwecke widmet.

---

[1] Arch. d. sc. et. ph. (1887).

[2] Programm d. Louisenstädt. Gymm. Berlin 1887.

Über die binären quadratischen Formen.

Von dem c. M. **Leopold Gegenbauer.**

Ich werde in den folgenden Zeilen zunächst eine einfache Bestimmung des bekannten Werthes der in der Theorie der binären quadratischen Formen auftretenden unendlichen Reihe

$$\sum_{x=1}^{x=\infty}\left(\frac{\Delta}{x}\right)\frac{1}{x}$$

für negative Fundamentaldiscriminanten Δ mittheilen und sodann einige asymptotische Gesetze mittheilen, welche sich auf die bei der Darstellung einer ganzen Zahl durch die binäre quadratische Form (a, o, c) mit positiven äusseren Coëfficienten auftretenden Werthe der Variablen der Form beziehen.

Ist τ die Anzahl der Transformationen einer binären quadratischen Form der Fundamentaldiscriminante Δ in sich selbst, $\left(\frac{\Delta}{n}\right)$ das verallgemeinerte Legendre-Jacobi'sche Symbol, so ist bekanntlich die Anzahl $\varphi(\Delta, \nu)$ der Darstellungen einer ganzen positiven Zahl ν durch das System der quadratischen Formen der Discriminante Δ durch die Gleichung

$$1) \qquad \varphi(\Delta, \nu) = \tau \sum_{d}\left(\frac{\Delta}{d}\right)$$

gegeben, wo die Summation bezüglich d über alle Divisoren von ν zu erstrecken ist. Die Zahl τ hat bekanntlich, falls Δ negativ und dem absoluten Betrage nach grösser als 4 ist, den Werth 2, für $\Delta = -3$ den Werth 6, für $\Delta = -4$ den Werth 4 und ist für positive Werthe der Discriminante gleich 2, wenn für dieselben die Variablen x, y der Form (a, b, c) der Ungleichung

$$2a\frac{x}{y}+b>\frac{T}{U}$$

genügen, wo $\frac{T+U\sqrt{\Delta}}{r}$ die Fundamentaleinheit der Fundamentaldiscriminante Δ ist.

Nun ist

$$\sum_{x=1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)=\sum_{x,y=1}^{x,y=n}\varepsilon\left(\frac{n}{xy}\right)\left(\frac{\Delta}{x}\right)$$

$$=\sum_{r=1}^{r=n}\varepsilon\left(\frac{n}{r}\right)\sum_{d}\left(\frac{\Delta}{d}\right)$$

wo die Summation bezüglich d über alle Theiler von r auszudehnen ist, und daher hat man die Relation:

$$\sum_{x=1}^{x=n}\varphi(\Delta,x)=\tau\sum_{x=1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right).$$

Diese Gleichung kann man auch in folgender Weise schreiben:

$$\sum_{x=1}^{x=n}\varphi(\Delta,x)=\tau n\sum_{x=1}^{x=\infty}\left(\frac{\Delta}{x}\right)\frac{1}{x}-\tau n\sum_{x=[\sqrt{n}]+1}^{x=\infty}\left(\frac{\Delta}{x}\right)\frac{1}{x}-\tau\sum_{x=1}^{x=[\sqrt{n}]}\varepsilon_x\left(\frac{\Delta}{x}\right)+$$

$$+\sum_{x=[\sqrt{n}]+1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)$$

wo

$$0\leqq\varepsilon_x<1$$

ist.

Setzt man zur Abkürzung

$$\sum_{x=1}^{x=r}\left(\frac{\Delta}{r}\right)=f(r)$$

so besteht bekanntlich die Formel:

$$\sum_{x=[\sqrt{n}]+1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)=\sum_{x=1}^{x=[\sqrt{n}]}f\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)-[\sqrt{n}]\,f([\sqrt{n}])$$

aus welcher man mit Hilfe der von Herrn L. Kronecker aufgestellten Ungleichung

$$-\frac{\Delta}{2} < \sum_{x=1}^{x=\lambda} \left(\frac{\Delta}{x}\right) < \frac{\Delta}{2}$$

die Beziehung

$$\left| \sum_{x=[\sqrt{n}]+1}^{x=n} \left[\frac{n}{x}\right] \left(\frac{\Delta}{x}\right) \right| < \Delta\sqrt{n}$$

ableiten kann; es ist ferner

$$\left| \sum_{x=1}^{x=[\sqrt{n}]} \varepsilon_x \left(\frac{\Delta}{x}\right) \right| < \sqrt{n}$$

$$\left| \sum_{r=[\sqrt{n_1}]+1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x} \right| < \frac{\Delta}{\sqrt{n}}$$

und daher verwandelt sich die letzte Gleichung in

$$2) \qquad \sum_{x=1}^{x=n} \varphi(\Delta, x) = \tau n \sum_{x=1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x} + A\sqrt{n}$$

wo A für alle Werthe von n endlich bleibt.

Aus dieser Relation folgt der bekannte Satz:

Die mittlere Anzahl der Darstellungen einer ganzen Zahl durch das System der quadratischen Formen der Fundamentaldiscriminante Δ ist gleich

$$\tau \sum_{x=1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x}.$$

Es soll nun ein zweiter Ausdruck für

$$\sum_{x=1}^{x=n} \varphi(\Delta, x)$$

ermittelt werden, falls Δ negativ ist.

Lässt sich die ganze positive Zahl n durch die binäre quadratische Form (a, b, c) mit der Fundamentaldiscriminante Δ darstellen, so existiren ganzzahlige Werthepaare x, y, für welche

$$n = ax^2+bxy+cy^2$$

oder

3) $$4an = (2ax+by)^2-\Delta y^2$$

ist. Der erste Coëfficient a kann hierbei immer als positiv vorausgesetzt werden, da bekanntlich für negative Discriminanten überhaupt nur die Formen mit positiven äusseren Coëfficienten benützt zu werden brauchen, während es für positive Discriminanten in jeder Classe unendlich viele Formen mit positiven ersten Coëfficienten gibt.

Da für positive Werthe von Δ, wie schon erwähnt, stets

$$2a\frac{x}{y}+b>\frac{T}{U}$$

genommen wird, so muss in diesem Falle

$$4an>\left(\frac{T^2}{U^2}-\Delta\right)y^2$$

oder weil

$$T^2-\Delta U^2 = r^2 \quad (r = 1, 2)$$

ist:

$$\frac{2U\sqrt{an}}{r}>|y|$$

sein. Für negative Werthe von Δ hat man

$$2ax+by>0$$

$$\sqrt{\frac{4an}{-\Delta}}\geqq|y|.$$

Berücksichtigt man, dass

$$\left[\frac{\sqrt{4an+\Delta y_0^2}-by_0}{2a}\right]-\left[\frac{\sqrt{4a(n-1)+\Delta y_0^2}-by_0}{2a}\right]$$

den Werth $+1$ oder Null besitzt, je nachdem für den ganzzahligen, nicht negativen Werth y_0 der zweiten Variablen der Form ein die Gleichung 3) befriedigender ganzzahliger Werth von x

existirt oder nicht, so erkennt man, dass die Summe $F_1(n)$ jener Werthe, welche die Function $f_1(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle bei der Darstellung der ganzen Zahl n durch die binäre quadratische Form (a, b, c) auftretenden, nicht negativen Werthe der zweiten Variablen unter den angegebenen Beschränkungen durchläuft, durch die Gleichung

$$F_1(n) = \sum_{y=0}^{y=\beta_n} \left[\frac{\sqrt{4an+\Delta y^2}-by}{2a}\right] f_1(y) - \sum_{y=0}^{y=\beta_{n-1}} \left[\frac{\sqrt{4a(n-1)+\Delta y^2}-by}{2a}\right] + f_{1,n}(y_n)$$

gegeben sind, wo für positive Discriminanten

$$\beta_n = \frac{2U}{r}\sqrt{an}$$

ist, während für negative Discriminanten die Gleichung

$$\beta_n = \left[\sqrt{\frac{4an}{\Delta}}\right]$$

besteht und $f_{1,n}(y_n)$ die Summe jener Werthe der Function $f_1(y)$ vorstellt, welche dieselbe erhält, wenn ihr Argument jene im Intervalle $\beta_{n-1}+1 \ldots \beta_n$ mit Einschluss der Grenzen befindlichen Werthe von y annimmt, für welche $\frac{\sqrt{4an+\Delta y^2}-by}{2a}$ eine ganze Zahl ist.

Schreibt man in dieser Gleichung für n der Reihe nach n, $n-1$, $n-2$, ..., 3, 2, 1, und addirt die so entstehenden Relationen, so erhält man die Gleichung

$$3) \qquad \sum_{x=1}^{x=n} F_1(x) = \sum_{y=0}^{y=\beta_n} \left[\frac{\sqrt{4an+\Delta y^2}-by}{2a}\right] f_1(y) + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} f_{1,\lambda}(y_\lambda).$$

Es mag bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass in meiner im 92. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften enthaltenen Mittheilung „Über die Darstellung der ganzen Zahlen durch binäre quadratische Formen mit negativer

Discriminante“ in den Gleichungen 3) und 4) das Glied $f_{1,n}(y_n)$ bez. $f'_{1,n}(x_n)$ und in den Gleichungen 5) und 6) die entsprechenden Summen

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} f_{1,n}(y_n) \quad \text{bez.} \quad \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} f'_{1,\lambda}(x_n)$$

durch ein Versehen weggelassen wurden. Da diese Glieder jedoch, falls, wie in jener Mittheilung vorausgesetzt wurde, Δ negativ $b^2 \leqq 4a(c-1)$ und b negativ ist, von einer niedrigeren Ordnung in Bezug auf n sind, als die vorhergehenden Summen, so werden dadurch die abgeleiteten asymptotischen Gesetze der Zahlentheorie nicht beeinflusst.

Es soll nun zunächst gezeigt werden, dass für negative Fundamentaldiscriminanten in jeder Classe Formen existiren, für welche

$$b^2 \leqq 4a(c-1)$$

ist. Ist für die Form (a, b, c) mit negativer Discriminante Δ

$$b^2 > 4a(c-1)$$

so gibt es eine ganze Zahl μ von der Beschaffenheit, dass

$$4\mu a \leqq |\Delta| < 4(\mu+1)a$$

ist. Wählt man zwei theilerfremde Zahlen α und γ, falls b positiv ist, so dass

$$\alpha > 2|\sqrt{\mu+1}|$$
$$\gamma > 0$$

ist, und für ein negatives b so, dass

$$\alpha > 2|\sqrt{\mu+1}|$$
$$\gamma < 0$$

ist, so ist

$$a\alpha^2 + b\alpha\beta + c\gamma^2 > |\Delta|$$

und demnach wird durch die Substitution $\begin{pmatrix} \alpha, & \beta \\ \gamma, & \delta \end{pmatrix}$ mit der Determinante 1 (a, b, c) in die äquivalente Form (a_1, b_1, c_1) übergeführt, für welche

$$b^2 \leqq 4a(c-1)$$

ist. Die Grössen β und δ lassen sich bekanntlich stets so bestimmen, dass b_1 nach Wunsch entweder positiv oder negativ wird. Es sollen nun zu Repräsentanten der verschiedenen Classen der Discriminante Δ solche Formen (a, b, c) gewählt werden, für welche die eben angeführte Bedingung erfüllt ist. Da in diesem Falle

$$\left|\sqrt{\frac{4an}{-\Delta}}-\left|\sqrt{\frac{4a(n-1)}{-\Delta}}\right|<1\right.$$

ist, so ist

$$\left[\sqrt{\frac{4an}{-\Delta}}\right]=\left[\sqrt{\frac{4a(n-1)}{-\Delta}}\right]+\varepsilon$$

wo ε gleich 1 oder 0 ist, je nachdem $\frac{4an}{-\Delta}$ ein Quadrat einer ganzen Zahl ist oder nicht. Da es im Intervalle $1 \ldots \left[\frac{4an}{-\Delta}\right]$ nur $\left[\sqrt{\frac{4an}{-\Delta}}\right]$ Quadratzahlen gibt, so ist für solche Formen die Anzahl der Werthe y_n keinesfalls grösser als $\left[\sqrt{\frac{4an}{-\Delta}}\right]$.

Setzt man demnach in der Gleichung 3)

$$f_1(y)=1$$

so erhält man für negative Fundamentaldiscriminanten Δ, wie ich a. a. O. gezeigt habe, für die Form $(a, -b, c)$ $(b \geqq 0)$ die Relation

$$\sum_{x=1}^{x=n} A(x)=\frac{\pi}{2\sqrt{-\Delta}}-\frac{b}{\Delta}+\eta\sqrt{n}$$

wo η für alle Werthe von n endlich bleibt und $A(x)$ die Anzahl derjenigen Darstellungen der ganzen Zahl x durch die binäre quadratische Form $(a, -b, c)$ vorstellt, in welchen keine der beiden Variablen der Form negativ ist, während sich für die Form (a, b, c) $(b \geqq 0)$ die Gleichung

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_1(x)=\frac{\pi}{2\sqrt{-\Delta}}+\frac{b}{\Delta}+\eta_1\sqrt{n}$$

ergibt, wo η_1 für keinen Werth von n unendlich wird und $A_1(x)$ die Anzahl jener Darstellungen der ganzen Zahl x durch die

binäre quadratische Form (a, b, c) vorstellt, in welchen die zweite Variable nicht negativ ist.

Bedenkt man nun, dass jedem bestimmten ganzzahligen positiven Werthepaare x_0, y_0, welches der Gleichung

$$n = ax_0^2 + bx_0y_0 + cy_0^2$$

genügt zwei Werthepaare x_0, $-y_0$ und $-x_0$, y_0 entsprechen, welche die Relation

$$n = ax_0^2 - bx_0y_0 + cy_0^2$$

befriedigen, und umgekehrt, sowie, dass jedem solchen Werthepaare ein dieselbe Relation erfüllendes negatives Werthepaar $-x_0$, $-y_0$ entspricht, so erhält man sofort die Formel

$$4) \qquad \sum_{x=1}^{x=n} \varphi(\Delta, x) = \frac{2\pi K(\Delta)}{\sqrt{-\Delta}} n + \eta_2 \sqrt{n}$$

wo η_2 für keinen Werth von n unendlich wird und $K(\Delta)$ die Anzahl der Classen der Fundamentaldiscriminante Δ ist.

Aus der Vereinigung der Gleichungen 2) und 4) folgt die Formel

$$\sum_{x=1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x} = \frac{2\pi K(\Delta)}{\tau\sqrt{-\Delta}} \quad (\Delta < 0)$$

welche in die drei folgenden Relationen zerfällt:

$$\sum_{x=1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x} = \frac{\pi K(\Delta)}{\sqrt{-\Delta}} \quad (\Delta < 0;\ |\Delta| > 4)$$

$$\sum_{x=1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x} = \frac{\pi}{4} \quad (\Delta = -3)$$

$$\sum_{x=1}^{x=\infty} \left(\frac{\Delta}{x}\right) \frac{1}{x} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \quad (\Delta = -4).$$

Es sei nun in der Gleichung 3):

$$b = 0, \quad a > 0, \quad c > 0$$
$$f_1(y) = A_{k,\,\rho+1,\,\tau,\,\rho}(y)$$

wo $A_{k,\sigma,\tau,\rho}(y)$ die Summe der ρ^{ten} Potenzen der σ^{ten} Wurzeln aus jenen Divisoren der ganzen Zahl y ist, welche σ^{te} Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz der σ^{ten} Wurzel aus dem zugehörigen Theiler übertreffen.

Berücksichtigt man, dass, wie ich gezeigt habe („Zahlentheoretische Notiz", Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Classe, 94. Band, II. Abtheilung, S. 35—40)

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) = \frac{n}{\rho+\tau+1}\{\log n - \log k + (\tau+\rho+1)C - 1\} + \\ + An^{\frac{\rho+\tau}{\rho+\tau+1}} \quad (\tau>0;\ \tau+\rho\geqq 0)$$

ist, wo C die bekannte Euler'sche Constante des Integrallogarithmus und A eine für alle Werthe von n endliche Grösse ist, so erhält man die Relation:

$$5) \quad \sum_{x=1}^{x=n} \bar{A}_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) = \sum_{y=0}^{y=\left[\sqrt{\frac{n}{c}}\right]} \left[\sqrt{\frac{n-cy^2}{a}}\right] A_{k,\rho+1,\rho,\rho}(x) + \\ + \eta_3 \sqrt{n} \log n$$

wo η_3 für keinen Werth von n unendlich wird und $\bar{A}_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x)$ die Summe der ρ^{ten} Potenzen der $(\rho+1)^{\text{ten}}$ Wurzeln aus jenen Divisoren der bei den Darstellungen der ganzen Zahl x durch die binäre quadratische Form (a, o, c) mit negativer Discriminante als zweite positive Variable auftretenden ganzen Zahlen ist, welche $(\rho+1)^{\text{te}}$ Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz der $(\rho+1)^{\text{ten}}$ Wurzel aus dem zugehörigen Theiler übertreffen.

Die letzte Gleichung kann man auch in folgender Form schreiben:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \bar{A}_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{y=0}^{y=\left[\sqrt{\frac{n}{c}}\right]} [\sqrt{n-cy^2}] A_{k,\rho+1,\tau,\rho}(y) - \\ - \sum_{y=0}^{y=\left[\sqrt{\frac{n}{c}}\right]} \varepsilon_y A_{k,\rho+1,\tau,\rho}(y) + \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{y=0}^{y=\left[\sqrt{\frac{n}{c}}\right]} \varepsilon'_y A_{k,\rho+1,\tau,\rho}(y) + \eta_3 \sqrt{n} \log n \\ (0 \leqq \varepsilon_y,\ \varepsilon'_y < 1)$$

oder, wenn zur Abkürzung

$$\sum_{x=1}^{x=r} A_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) = A'_{k,\rho+1,\tau,\rho}(r)$$

gesetzt wird

$$\sum_{x=1}^{x=n} \bar{A}_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{y=0}^{y=[\sqrt{n}]} A'_{k,\rho+1,\tau,\rho}\left(\left[\sqrt{\frac{n-y^2}{c}}\right]\right) + \eta_k \sqrt{n} \log n$$

wo η_k für alle Werthe von n unterhalb einer angebbaren endlichen Zahl bleibt.

Mit Hilfe der Gleichung 5) verwandelt man diese Relation in:

$$\begin{aligned}
&\sum_{x=1}^{x=n} \bar{A}_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) = \\
&= \frac{1}{(\rho+\tau+1)\sqrt{a}} \sum_{y=0}^{y=[\sqrt{n}]} \left[\sqrt{\frac{n-y^2}{c}}\right] \cdot \\
&\quad \cdot \left\{ \log\left[\sqrt{\frac{n-y^2}{c}}\right] - \log k + (\tau+\rho+1)C - 1 \right\} + \\
&\quad + \sum_{y=0}^{y=[\sqrt{n}]} A_y \left[\sqrt{\frac{n-y^2}{c}}\right]^{\frac{\rho+\tau}{\rho+\tau+1}} + \eta_k \sqrt{n} \log n \qquad (|A_y| < A) \\
&= \frac{1}{(\rho+\tau+1)\sqrt{a}} \sum_{y=0}^{y=[\sqrt{n}]} \left[\sqrt{\frac{n-y^2}{c}}\right] \cdot \\
&\quad \cdot \left\{ \log\left[\sqrt{\frac{n-y^2}{c}}\right] - \log k + (\tau+\rho+1)C - 1 \right\} + \\
&\quad + B n^{\frac{2\rho+2\tau+1}{2\rho+2\tau+2}} + \eta_k \sqrt{n} \log n
\end{aligned}$$

wo B für keinen Werth von n unendlich wird.

Aus dieser Gleichung folgt

$$\begin{aligned}
\sum_{x=1}^{x=n} \bar{A}_{k,\rho+1,\tau,\rho}(x) &= \frac{n\pi}{8(\rho+\tau+1)\sqrt{ac}} \cdot \\
&\quad \cdot \{\log n - \log(ck) - 2\log 2 + 2(\tau+\rho+1)C - 1\} + D
\end{aligned}$$

wo:

$$|D| < B' n^{\frac{2\rho+2\tau+1}{2\rho+2\tau+2}} + C' \sqrt{n} \log n$$

ist, wenn B' und C' Grössen bedeuten, welche für keinen Werth von n eine angebbare endliche Grenze überschreiten können.

Von den aus der letzten Gleichung folgenden asymptotischen Gesetzen der Zahlentheorie mögen die folgenden erwähnt werden.

Ist

$$\lim_{\eta,\, n=\infty} \frac{\eta}{n} = 0$$

$$\lim_{\eta,\, n=\infty} \frac{n^{\frac{2\rho+2\tau+1}{2\rho+2\tau+2}}}{\eta} = 0$$

so beträgt die Summe der ρ^{ten} Potenzen der $(\rho+1)^{\text{ten}}$ Wurzeln aus jenen Divisoren der bei den Darstellungen einer im Intervalle $n-\eta+1 \ldots n+\eta$ befindlichen ganzen Zahl durch die binäre quadratische Form (a, o, c) mit negativer Discriminante als erste Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen, welche $(\rho+1)^{\text{te}}$ Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz aus der $(\rho+1)^{\text{ten}}$ Wurzel des zugehörigen Divisors übertreffen, im Mittel

$$\frac{\pi}{8(\rho+\tau+1)\sqrt{ac}} \{\log n - \log(ak) - 2\log 2 + 2(\tau+\rho+1)C - 1\}$$

während die Summe der erwähnten Potenzen für die bei diesen Darstellungen als zweite Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen im Mittel den Werth

$$\frac{\pi}{8(\rho+\tau+1)\sqrt{ac}} \{\log n - \log(ck) - 2\log 2 + 2(\tau+\rho+1)C - 1\}$$

hat.

Die Summe der ρ^{ten} Potenzen der $(\rho+1)^{\text{ten}}$ Wurzeln aus jenen Divisoren der bei den Darstellungen einer s-zifferigen Zahl durch die binäre quadratische Form (a, o, c) mit negativer Discriminante als erste Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen, welche $(\rho+1)^{\text{te}}$ Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz aus der $(\rho+1)^{\text{ten}}$ Wurzel des zugehörigen Theilers übertreffen, ist im Mittel gleich

$$\frac{\pi}{8(\rho+\tau+1)\sqrt{ac}} \cdot \left\{ s\log 10 + \frac{\log 10}{9} - \log(ak) - 2\log 2 + 2(\tau+\rho+1)C - 1 \right\}$$

während die analoge Summe für die bei diesen Darstellungen als zweite Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen im Mittel den Werth

$$\frac{\pi}{8(\rho+\tau+1)\sqrt{ac}} \cdot \left\{ s\log 10 + \frac{\log 10}{9} - \log(ck) - 2\log 2 + 2(\tau+\rho+1)C - 1 \right\}$$

hat.

Ist

$$\lim_{\eta,\, n=\infty} \frac{\eta}{n} = 0$$

$$\lim_{\eta,\, n=\infty} \frac{n^{\frac{3}{4}}}{\eta} = 0$$

so besitzen die bei den Darstellungen einer im Intervalle $n-\eta+1 \ldots n+\eta$ befindlichen ganzen Zahl durch die binäre quadratische Form (a, o, c) mit negativer Discriminante als erste Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen im Mittel

$$\frac{\pi}{16\sqrt{ac}} \{ \log n - \log(ak) - 2\log 2 + 4C - 1 \}$$

Divisoren, welche kleiner als der k-fache complementäre Divisor sind, während die Anzahl dieser Divisoren für die bei den erwähnten Darstellungen als zweite Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen im Mittel

$$\frac{\pi}{16\sqrt{ac}} \{ \log n - \log(ck) - 2\log 2 + 4C - 1 \}$$

beträgt.

Die bei den verschiedenen Darstellungen einer s-zifferigen Zahl durch die binäre quadratische Form (a, o, c) mit negativer

Discriminante als erste Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen, besitzen im Mittel

$$\frac{\pi}{16\sqrt{ac}}\left\{s\log 10+\frac{\log 10}{9}-\log(ak)-2\log 2+4C-1\right\}$$

Theiler, welche kleiner als der k-fache complementäre Divisor sind, während die Anzahl der erwähnten Divisoren für die bei diesen Darstellungen als erste Variable auftretenden positiven ganzen Zahlen im Mittel den Werth

$$\frac{\pi}{16\sqrt{ac}}\left\{s\log 10+\frac{\log 10}{9}-\log(ck)-2\log 2+4C-1\right\}$$

hat.

Über eine specielle Determinante.

Von dem c. M. **Leopold Gegenbauer.**

Ich werde in den folgenden Zeilen einige Sätze über eine specielle Determinante mittheilen, von denen der erste ein Analogon des unlängst von Herrn Voigt aufgestellten interessanten Determinantentheorems ist.

Genügen die $2^{2\lambda}$ Elemente $a_{i,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2^{\lambda};\ \lambda > 1)$ den Relationen

$$a_{i,k} = a_{2^\nu+i,\,2^\nu+k}$$
$$a_{2^\nu+i,\,k} = a_{i,\,2^\nu+k} \quad (\nu = 2, 3, \ldots, \lambda-1;\ i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2^\nu)$$
$$a_{1,\,4k+1} = a_{2,\,4k+2} = -a_{3,\,4k+3} = a_{4,\,4k+4}$$
$$-a_{1,\,4k+2} = a_{2,\,4k+1} = a_{3,\,4k+4} = a_{4,\,4k+3}$$
$$a_{1,\,4k+3} = -a_{2,\,4k+4} = a_{3,\,4k+1} = a_{4,\,4k+2}$$
$$a_{1,\,4k+4} = a_{2,\,4k+3} = a_{3,\,4k+2} = -a_{4,\,4k+1}$$

so lässt sich die mit dem Vorzeichen $(-1)^{\lambda-1}$ versehene Determinante

$$|a_{i,k}|_{(i,k=1,2,3,\ldots,2^\lambda)}$$

stets als Summe von vier Quadraten von ganzen Functionen der Elemente darstellen.

Genügen die $2^{2\lambda}$ Elemente $a_{i,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2^{\lambda};\ \lambda > 1)$ den Relationen

$$a_{i,k} = a_{2^\nu+i,\,2^\nu+k}$$
$$a_{2^\nu+i,\,k} = a_{i,\,2^\nu+k} \quad (\nu = 2, 3, \ldots, \lambda-1;\ i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2^\nu)$$
$$a_{1,\,4k+1} = a_{2,\,4k+2} = -a_{3,\,4k+3} = a_{4,\,4k+4}$$
$$-a_{1,\,4k+2} = a_{2,\,4k+1} = a_{3,\,4k+4} = a_{4,\,4k+3}$$
$$a_{1,\,4k+3} = -a_{2,\,4k+4} = a_{3,\,4k+1} = a_{4,\,4k+2}$$
$$a_{1,\,4k+4} = a_{2,\,4k+3} = a_{3,\,4k+2} = -a_{4,\,4k+1}$$

und ersetzt man in der Determinante

$$|a_{i,k}|_{(i,k=1,2,3,\ldots,2^\lambda)}$$

die Grössen

$a_{1,4k+1}$, $a_{1,4k+2}$, $a_{1,4k+3}$, $a_{1,4k+4}$ bez. durch

$a_{1,4k+1}\alpha - a_{1,4k+2}\beta + a_{1,4k+3}\gamma - a_{1,4k+4}\delta$

$a_{1,4k+1}\beta + a_{1,4k+2}\alpha - a_{1,4k+3}\delta - a_{1,4k+4}\gamma$

$a_{1,4k+1}\gamma - a_{1,4k+2}\delta - a_{1,4k+3}\alpha + a_{1,4k+4}\beta$

$a_{1,4k+1}\delta + a_{1,4k+2}\gamma + a_{1,4k+3}\beta + a_{1,4k+4}\alpha$

so wird dieselbe dadurch mit $(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2+\delta^2)^{2\lambda-2}$ multiplicirt.

Genügen die $2^{2\lambda}$ Elemente $a_{i,k}$ $(i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2^\lambda;\ \lambda > 1)$ den Relationen

$$a_{i,k} = a_{2^\nu+i,\,2^\nu+k}$$

$$a_{2^\nu+i,\,k} = a_{i,\,2^\nu+k} \qquad (\nu = 2, 3, \ldots, \lambda-1;\ i, k = 1, 2, 3, \ldots, 2^\nu)$$

$$a_{1,4k+1} = a_{2,4k+2} = -a_{3,4k+3} = a_{1,4k+4}$$

$$-a_{1,4k+2} = a_{2,4k+1} = a_{3,4k+4} = a_{4,4k+3}$$

$$a_{1,4k+3} = -a_{2,4k+4} = a_{3,4k+1} = a_{4,4k+2}$$

$$a_{1,4k+4} = a_{2,4k+3} = a_{3,4k+2} = -a_{4,4k+1}$$

und ersetzt man in der Determinante

$$|a_{i,k}|_{(i,k=1,2,3,\ldots,2^\lambda)}$$

die Grössen

$a_{1,4k+1}$, $a_{1,4k+2}$, $a_{1,4k+3}$, $a_{1,4k+4}$ bez. durch

$\frac{1}{2}(a_{1,4k+1} - a_{1,4k+2} + a_{1,4k+3} - a_{1,4k+4})$

$\frac{1}{2}(a_{1,4k+1} + a_{1,4k+2} - a_{1,4k+3} - a_{1,4k+4})$

$\frac{1}{2}(a_{1,4k+1} - a_{1,4k+2} - a_{1,4k+3} + a_{1,4k+4})$

$\frac{1}{2}(a_{1,4k+1} + a_{1,4k+2} + a_{1,4k+3} + a_{1,4k+4})$

so bleibt die Determinante ungeändert.

Arithmetische Note.

Von dem c. M. Leopold Gegenbauer.

Herr E. Busche[1] hat im 100. Bande des Journals für die reine und angewandte Mathematik von L. Kronecker und K. Weierstrass folgenden interessanten Satz bewiesen:

Sind p und q zwei theilerfremde, positive ganze Zahlen, von denen mindestens die zweite ungerade ist, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{q}\right)$ gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl derjenigen Theiler aller positiven ganzen Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{qm}{p}}$ und kleiner als $\frac{q}{2}$ sind, gerade oder ungerade ist.

Dieser Satz führt, wie Herr Busche hervorhebt, zu folgendem Theoreme:

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so beträgt die Anzahl jener Theiler aller positiven ganzen Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{q}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, vermehrt um die Anzahl der Theiler, welche grösser als $\sqrt{\frac{qm}{p}}$ und kleiner als $\frac{q}{2}$ sind, $\frac{p-1}{2} \cdot \frac{q-1}{2}$.

Ich werde in den folgenden Zeilen zunächst einige neue Theoreme derselben Kategorie mittheilen und dann einige Sätze über die Bernoulli'schen Zahlen angeben.

---

[1] Über eine Formel des Herrn Hermite." A. a. O. S. 459—464.

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{4rp\pm q}\right)$ gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl der unterhalb $\frac{p}{2}$ liegenden Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{q}}$ sind, nach dem Modul 2 der Anzahl jener Divisoren, welche grösser als $\frac{1}{4}\left\{1+\sqrt{1+\frac{16pm}{q}}\right\}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, congruent ist oder nicht.

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{(4r+2)p\pm q}\right)$ gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl der unterhalb $\frac{p}{2}$ liegenden Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{q}}$ sind, nach dem Modul 2 der Anzahl jener Divisoren, welche grösser als $\frac{1}{4}\left\{1+\sqrt{1+\frac{16pm}{q}}\right\}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, congruent ist oder nicht, falls p die Form $4s+1$ besitzt, ist aber p von der Form $4s-1$, so hat das Symbol im ersten Falle den Werth -1, im zweiten den Werth $+1$.

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{(4r+3)p+2q}\right)$ gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl jener unterhalb $\frac{p}{2}$ befindlichen Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{2q}}$ sind, in Beziehung auf den Modul 2 der Anzahl derjenigen Divisoren, welche grösser als $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)+$ $+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)^2+\frac{pm}{2q}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, congruent ist oder nicht.

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{(4r+1)p+2q}\right)$

gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl der unterhalb $\frac{p}{2}$ liegenden Theiler aller positiven ganzen Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{2q}}$ sind, nach dem Modul 2 der Anzahl jener Divisoren, welche grösser als $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)^2+\frac{pm}{2q}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, congruent ist oder nicht, falls p von der Form $4s+1$ ist, besitzt aber p die Form $4s-1$, so hat das Symbol im ersten Falle den Werth -1, im zweiten den Werth $+1$.

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{(4r+1)p-2q}\right)$ gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl jener unterhalb $\frac{p}{2}$ befindlichen Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{2q}}$ sind, der Anzahl derjenigen Theiler, welche grösser als $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)^2+\frac{pm}{2q}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, nach dem Modul 2 congruent ist oder nicht.

Sind p und q zwei ungerade theilerfremde positive Zahlen, so ist das Legendre-Jacobi'sche Symbol $\left(\frac{p}{(4r+3)p-2q}\right)$ gleich $+1$ oder gleich -1, je nachdem die Anzahl der unterhalb $\frac{p}{2}$ befindlichen Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{2q}}$ sind, der Anzahl derjenigen Theiler, welche grösser als $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1}{2}-\frac{p}{4q}\right)^2+\frac{pm}{2q}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, in Beziehung auf den Modul 2 congruent sind oder nicht, falls p die Form $4s+1$ besitzt, ist aber p von der Form $4s-1$, so ist das Symbol im ersten Falle gleich -1, im zweiten gleich $+1$.

Sind p und q zwei positive theilerfremde ungerade Zahlen, so ist die Anzahl derjenigen Divisoren aller ganzen positiven

Zahlen m, welche grösser als $\frac{p}{4q}\left\{-1+\sqrt{1+\frac{16qm}{p}}\right\}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, stets gerade.

Sind p und q zwei positive theilerfremde ungerade Zahlen, so ist sowohl die Anzahl jener Divisoren der ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\frac{q-1}{4q}\left\{1+\sqrt{1+\frac{16pqm}{(q-1)^2}}\right\}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, als auch die Anzahl der Divisoren, welche grösser als $\frac{p-1}{4p}\left\{1+\sqrt{1+\frac{16pqm}{(q-1)^2}}\right\}$ und kleiner als $\frac{q}{2}$ sind, gerade, wenn nicht beide Zahlen p und q die Form $4s-1$ besitzen.

Ist p eine ungerade positive Zahl, so ist die Differenz aus der Anzahl derjenigen Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{2}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, und der Anzahl jener Divisoren, welche grösser als

$$\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{8}\right)+\sqrt{\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{8}\right)^2+\frac{pm}{2}}$$

und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, gleich $-\left[\frac{p-1}{4}\right]$.

Ist p eine ungerade, zu 3 theilerfremde positive Zahl, so ist die Differenz aus der Anzahl jener Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{6}}$ und kleiner als $\frac{p}{2}$ sind, und der Anzahl derjenigen unterhalb $\frac{p}{2}$ befindlichen Theiler, welche grösser als $\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{24}\right)+\sqrt{\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{24}\right)^2+\frac{pm}{6}}$ sind, nach dem Modul 2 der ganzen Zahl $\frac{m-1}{2}+\left[\frac{m}{12}+\frac{1}{2}\right]$ congruent.

Ist p eine ungerade, zu 3 theilerfremde positive Zahl, so ist die Differenz aus der Anzahl derjenigen unterhalb $\frac{p}{2}$ befindlichen Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{p-3}}$ sind, und der Anzahl jener Theiler, welche kleiner als $\frac{p}{2}$

und grösser als

$$\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{4(p-3)}\right)+\sqrt{\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{4(p-3)}\right)^2+\frac{pm}{p-3}}$$

sind, nach dem Modul 2 der ganzen Zahl $\frac{p-1}{2}+\left[\frac{p}{6}+\frac{1}{2}\right]$ congruent.

Ist p eine ungerade, zu 5 theilerfremde positive Zahl, so ist die Differenz aus der Anzahl derjenigen unterhalb $\frac{p}{2}$ befindlichen Divisoren aller ganzen positiven Zahlen m, welche grösser als $\sqrt{\frac{pm}{p-5}}$ sind, und der Anzahl jener Theiler, welche kleiner als $\frac{p}{2}$ und grösser als

$$\frac{1}{4}-\frac{p}{4(p-5)}+\sqrt{\left(\frac{1}{4}-\frac{p}{4(p-5)}\right)^2+\frac{pm}{p-5}}$$

sind, nach dem Modul 2 der ganzen Zahl $\left[\frac{p}{5}+\frac{1}{2}\right]$ congruent.

Für die Bernoulli'schen Zahlen lassen sich leicht folgende Sätze beweisen:

Jede Bernoulli'sche Zahl, deren Index grösser als

$$\frac{\sqrt{40k+2}+1}{2}$$

ist, ist grösser als das k-fache der vorhergehenden.

Jede Bernoulli'sche Zahl, deren Index grösser ist als πk^2+1, ist grösser als die k^2-fache vorhergehende.

Ist für eine bestimmte ganze Zahl n die n^{te} Bernoulli'sche Zahl grösser als $\frac{7k}{2n-1}$, so ist jede Bernoulli'sche Zahl mit grösserem Index grösser als die k-fache Summe der Brüche, welche in der von Staudt und Clausen gegebenen Darstellung derselben auftreten.

Specielle Fälle dieser Sätze sind die folgenden Theoreme:

Jede Bernoulli'sche Zahl von der vierten an ist grösser als die vorhergehende.

Jede Bernoulli'sche Zahl von der fünften an ist grösser als das Doppelte der vorhergehenden.

Jede Bernoulli'sche Zahl, deren Index grösser als 7 ist, ist grösser als die fünffache vorhergehende.

Jede Bernoulli'sche Zahl von der achten an ist grösser als die doppelte Summe der Brüche, welche in der Staudt'schen Darstellung derselben auftreten.

Das erste von diesen speciellen Theoremen hat bekanntlich Herr M. A. Stern bewiesen.

Zur Kenntniss der Thiohydantoïne.

Von **Rudolf Andreasch,**
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(II. Abhandlung.)

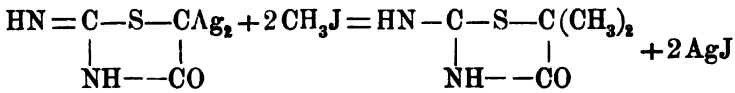
Neuere Untersuchungen von J. M. Loven[1] haben gezeigt, dass die zwischen einem Carbonyl und einem Schwefelatom gelagerten Methylengruppen der Sulfondiessigsäure $(HOCOCH_2)_2 . SO_2$ einen ganz ähnlichen Charakter besitzen, wie die Methylengruppen im Acetessig- oder Malonsäureester. Eine analoge Atomgruppirung kommt auch dem Thiohydantoïn zu, das in Bezug auf sein Isonitrosoproduct dem Malonylharnstoff oder der Barbitursäure am nächsten vergleichbar ist.

Für letzteren Körper haben bekanntlich Conrad und Guthzeit[2] nachgewiesen, dass in den salzartigen Verbindungen desselben nicht der Wasserstoff der Imidgruppen, sondern jener der Methylengruppe durch Metall (Silber) vertreten ist, indem es ihnen gelang, aus der Silberverbindung der Barbitursäure durch Jodmethyl eine Dimethylbarbitursäure darzustellen, welche mit der von Mulder[3] aus Dimethylharnstoff und Malonsäure erhaltenen isomer ist und welche bei der Spaltung durch Basen neben Harnstoff die Dimethylmalonsäure ergibt.

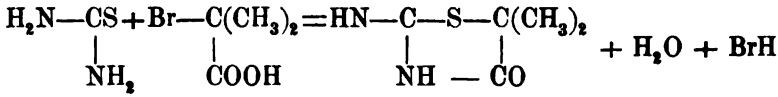
Ähnliche Verhältnisse liessen sich auch beim Thiohydantoïn erwarten, das, wie ich vor Jahren gefunden,[4] ebenfalls leicht ein Silbersalz gibt. Würden auch hier von den vier vorhandenen Wasserstoffatomen nicht jene der Imid-, sondern die der Methylengruppen durch das Silber ersetzt, so müsste daraus durch Jodmethyl im Sinne folgender Gleichung:

---

[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch. **17**, 2817.
[2] Daselbst **14**, 1643.
[3] Daselbst **12**, 466.
[4] Daselbst **12**, 972.



ein Dimethylthiohydantoïn gebildet werden, das ein Derivat der Isobuttersäure wäre und auch durch eine Reaction von Thioharnstoff und α-Bromisobuttersäure gemäss folgendem Schema:

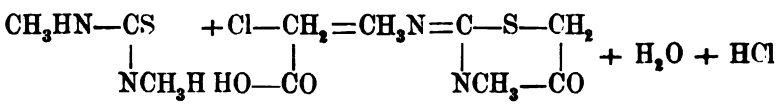


gebildet werden könnte.

Wie weit sich diese Voraussetzungen erfüllten, soll im Folgenden dargesellt werden.

α-Dimethylthiohydantoïn.

Um vorerst die Eigenschaften der isomeren Verbindung kennen zu lernen, wurde dieselbe in typischer Weise aus Dimethylthioharnstoff und Chloressigsäure dargestellt; beide Körper verbinden sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung leicht zu dem gewünschten Producte:



Da nach den an den methylirten Alloxanabkömmlingen sowie am Methylthiohydantoïn[1] gemachten Erfahrungen anzunehmen war, dass sich das entstandene Dimethylthiohydantoïn in Äther lösen würde, so wurde das Reactionsproduct zur Bindung der Salzsäure mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Abdampfen eine röthlich gefärbte Krystallmasse, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, langen und sehr dünnen Prismen, die oft zu grossen Büscheln verwachsen waren, erhalten werden konnte.

[1] Monatshefte f. Chemie 6, 842.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab die erwartete Zusammensetzung eines Dimethylthiohydantoïns, $C_5H_8N_2SO$.

I. 0·21825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0·333 Grm. CO_2 und 0·111 Grm. H_2O, entsprechend 0·09082 Grm. C und 0·0123 Grm. H.

II. 0·320 Grm. Substanz gaben 56 CC. Stickstoff bei 16° C. und 730 Mm. Druck, entsprechend 0·0627696 Grm. N.

III. 0·357 Grm. Substanz gaben, nach Carius oxydirt, 0·580 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·07974 Grm. Schwefel.

In Percenten ausgedrückt:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C_5....	60	41·67	41·61	—	—
H_8....	8	5·56	5·65	—	—
N_2....	28	19·44	—	19·58	—
S.....	32	22·22	—	—	22·34
O	11	11·11	—	—	—
Mol. =	144	100·00			

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 71°. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Verbindung erst und verdampft dann unzersetzt; bei 100° ist sie bereits merklich flüchtig, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur findet Verdunstung statt, wie daraus hervorgeht, dass einige Kryställchen, lose bedeckt stehen gelassen, nach einigen Tagen verschwunden sind. Das α-Dimethylthiohydantoïn besitzt einen eigenthümlichen, an Nikotin und Schwefelverbindungen zugleich erinnernden Geruch, der möglicherweise wohl nur einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben ist, obwohl es bei der Flüchtigkeit des Körpers nicht ausgeschlossen erscheint, dass der Geruch der Verbindung eigenthümlich ist.

Kocht man das Thiohydantoïn mit Lauge, so lässt sich nach kurzem Thioglycolsäure in der Flüssigkeit nachweisen.

Wird die Lösung des Körpers mit salpetriger Säure behandelt und hierauf neutralisirt, so fällt das Isonitrosoproduct in dünnen, gelblichen Schüppchen aus, welche bei 220° schmelzen.

0·264 Grm. gaben 56·5 CC. Stickstoff bei 18° C. und 737 Mm. Druck, entsprechend 0·0632461 Grm. Stickstoff.

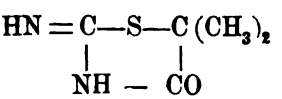
Formel $C_5H_7N_3SO_2$

Verlangt	Gefunden
24·28% N	23·96% N.

Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid.

α-Bromisobuttersäure, aus Brom und Isobuttersäure dargestellt, scheint beim Erwärmen mit der berechneten Menge Thioharnstoffes in wässeriger Lösung nur langsam einzuwirken; dampft man aber das Wasser weg, und erhitzt dann im Kölbchen vorsichtig über freiem Feuer, so verschwindet nach kurzem die Reaction auf Thioharnstoff. Man löst die Schmelze in wenig Wasser und neutralisirt genau mit Ammoniak, wodurch sogleich ein krystallinischer Niederschlag ausfällt, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser flächenreiche Krystallkörner bildet. Bei langsamer Krystallisation werden auch spiessförmige Krystalle oder übereinander geschobene Tafeln erhalten.

Die Analyse zeigte, dass das erwartete Thiohydantoïn der Isobuttersäure



vorlag.

I. 0·324 Grm. Substanz gaben im Bajonnetrohr mit chromsaurem Blei verbrannt, 0·496 Grm. Kohlensäure und 0·172 Grm. Wasser, entsprechend 0·13527 Grm. C und 0·0191 Grm. H.

II. 0·2305 Grm. Substanz gaben 40·5 CC. Stickstoff bei 21° C. und 730 Mm. Druck, entsprechend 0·0442 Grm. Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_8N_2SO$	I	II
41·67% C	41·75%	—
5·56% H	5·90%	—
19·44% N	—	19·18%

Beim Erhitzen decrepitirt die Verbindung, entwickelt weisse Dämpfe, schmilzt später und verkohlt erst ganz zuletzt; im

Röhrchen erhitzt, wird der Schmelzpunkt bei 242° C gefunden. In kaltem Wasser löst sich das Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid schwer, leicht wird es von heissem Wasser, sowie von Alkohol aufgenommen.

Mit Lauge gekocht, gibt die Verbindung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine braunrothe, sehr bald verschwindende Färbung, indem sie dabei in Cyanamid und Thioisobuttersäure zerfällt.

Oxydation. Löst die Verbindung in verdünnter man Salzsäure und trägt die berechnete Menge chlorsauren Baryts in kleinen Antheilen ein, so verschwindet die anfangs auftretende Grünfärbung ohne jede Gasentwicklung. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Oxydation zur Verjagung der Salzsäure verdampft, der Rückstand zur Zersetzung einer möglicherweise entstandenen, aus Harnstoff und Sulfobuttersäure gepaarten Verbindung (vergl. Carbamidsulfonessigsäure[1]) mit Barythydrat gekocht, dann mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgekocht. Derselbe hinterliess beim Verdampfen nadelförmige Krystalle von Harnstoff, die in das Nitrat verwandelt wurden.

0·521 Grm. der getrockneten, aus heissem Alkohol umkrystallisirten Substanz verbrauchten zur Neutralisation 15·7 CC. Lauge, wovon 1 CC = 17 Mg. Salpetersäure, entsprechend 0·2669 Grm. HNO_3.

Berechnet für $CON_2H_4.HNO_3$	Gefunden
51·22% HNO_3	51·23% HNO_3

Das vom Alkohol nicht gelöste Barytsalz wurde in Wasser aufgenommen, die geringe noch vorhandene Menge von Chlorbaryum durch schwefelsaures Silber entfernt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu haarfeinen, dicht verfilzten Nadeln, welche durch die Analyse als das Barytsalz der bisher noch nicht dargestellten α-Sulfonbuttersäure erkannt wurden.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 4, 131.

I. 0·3475 Grm. verloren bei 250° 0·067 Grm. Wasser und gaben 0·217 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·12761 Grm. Ba.

II. 0·2715 Grm. Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat nach Piria-Schiff[1] 0·165 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·02268 Grm. S.

III. 0·2445 Grm. Substanz gaben 0·113 Grm. Kohlensäure und 0·088 Grm. Wasser, entsprechend 0·03082 Grm. C und 0·0098 Grm. H.

IV. 0·258 Grm. Substanz verloren bei 250° 0·0495 Grm. Wasser und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·159 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·0935 Grm. Ba.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_4H_6BaSO_5 + 4H_2O$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV
C	12·80%	—	12·61	—	—
H	3·73%	—	4·01	—	—
Ba	36·53%	36·72	—	—	36·24
S	8·53%	—	—	8·35	—
H_2O	19·20%	19·28	—	—	19·18

Das Salz verliert sein Krystallwasser erst vollständig bei 250°, während unter 200° nur $3^1/_2$ Moleküle abgegeben werden.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich; eine genaue Bestimmung der Löslichkeit bei 16° C ergab:

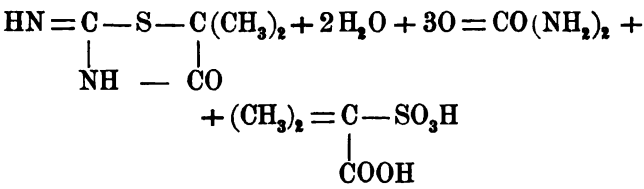
11·776 Grm. der gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Abdunsten und Erhitzen des Rückstandes bei 250° 0·505 Grm.

Es braucht sonach ein Theil wasserfreien Salzes 22·3 Theile und ein Theil krystallisirten Salzes 17·8 Theile Wasser zu seiner Lösung. In Alkohol ist das sulfonbuttersaure Baryum nicht löslich, wesshalb die wässrige Lösung durch Zusatz von Alkohol das Salz in Form zarter seidenglänzender Nadeln ausfallen lässt, die nach dem Abpressen eine Masse von caffeïnartigem Aussehen darbieten.

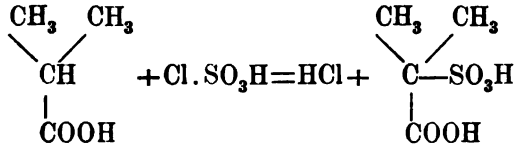
[1] Bei den Barytsalzen von Sulfonsäuren, deren Zersetzungstemperatur meist sehr hoch liegt, gibt dieses einfache Verfahren bei einiger Vorsicht ganz brauchbare Resultate.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung soweit eingedampft, dass sich beim Erkalten nur sehr wenig Salz ausscheidet, so bildet dasselbe in der Flüssigkeit kugelige Polster, aus ungemein zarten Nadeln bestehend, die ganz den Eindruck gewisser Pilzrasen machen; mit dem Glasstabe lassen sie sich als fadenziehende, schleimige Masse aus der Flüssigkeit herausheben.

Um auf den Oxydationsprocess zurückzukommen, so verläuft derselbe in der bisher bei allen Thiohydantoïnen und ähnlichen Körpern beobachteten Weise, indem neben Harnstoff die Sulfonsäure der mit dem Thioharnstoff gepaarten Säure, in unserem Falle α-Sulfonisobuttersäure, entsteht:



Dieselbe Sulfonisobuttersäure entsteht auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure (Schwefelsäurechlorhydrin) auf Isobuttersäure:



Man erwärmt zu diesem Zwecke die Isobuttersäure mit etwas mehr Chlorsulfonsäure, als obiger Gleichung entspricht, vor dem Rückflusskühler am Wasserbade. Wenn nach einiger Zeit die Salzsäureentwickelung nachgelassen und die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat, wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt eingedampft. Der Rückstand erstarrt bald zu nadelförmigen Krystallen, die von dem sie durchsetzenden Syrup durch Absaugen getrennt werden. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren erhält man das Barytsalz rein mit allen oben angeführten Eigenschaften.

0·2735 Grm. Substanz gaben bei 250° 0·0525 Grm. Wasser ab und hinterliessen beim Abrauchen mit SO_4H_2 0·170 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0·0997 Grm. Ba.

Berechnet für $C_4H_6BaSO_5+4H_2O$	Gefunden
19·20% H_2O	19·20% H_2O
36·53% Ba	36·55% Ba

Sulfonbuttersaures Natrium. Das Natriumsalz wird leicht durch Umsetzung von Natriumsulfat mit dem Barytsalze, Einengen des Filtrates und Zusatz von Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus meist nur in blumenkohlartigen Warzen krystallisiren.

Die Zusammensetzung der lufttrockenen Substanz entspricht der Formel $C_4H_6Na_2SO_5 + {}^1/_2H_2O$, wie folgende Zahlen ausweisen.

I. 0·327 Grm. gaben beim Erhitzen auf 200° 0·013 Grm. Wasser ab und hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·211 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0·0684 Grm. Natrium.

II. 0·270 Grm. Substanz verloren 0·011 Grm. Wasser und gaben 0·172 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0·05576 Grm. Natrium.

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
20·81% Na	20·92	20·65% Na
4·07% H_2O	3·96	4·07% H_2O.

Dieselbe Sulfonbuttersäure liess sich durch Umsetzung von α-Bromisobuttersäure mit schwefligsaurem Ammonium erwarten. Wiederholte Versuche in dieser Richtung ergaben stets ein in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches Barytsalz, dessen Analyse annähernd zur Formel $C_4H_6BaSO_5 + + 2H_2O$ stimmte, welches aber von dem oben beschriebenen Salze verschieden war.

Diargentthiohydantoïn. $HN{=}C{-}S{-}CAg_2$ (NH — CO)

Diese Verbindung erhält man durch Eingiessen einer warmen wässrigen Lösung von Thiohydantoïn (1 Molekül) in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (2 Moleküle) als weissen, pulverigen, sich rasch sedimentirenden Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt die Verbindung weisse Kuchen von muschlichem Bruche dar, die sich nicht in Ammoniak und nur schwer in Salpetersäure auflösen. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die Verbindung oberflächlich grau. Dass hier ein wirkliches Substitutionsproduct des Thiohydantoïns, nach der Gleichung:

$$C_3H_4N_2SO + 2AgNO_3 + 2NH_3 = C_3H_2Ag_2N_2SO + 2NH_4.NO_3$$

entstanden, vorliegt, ergibt sich aus der unten mitgetheilten Analyse, insbesondere der Wasserstoffbestimmung.

I. 0·528 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Fällen mit Salzsäure 0·452 Grm. Chlorsilber und 0·004 Grm. Silber, entsprechend 0·34423 Grm. Ag.

II. 0·322 Grm. Substanz gaben 0·280 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·21076 Grm. Silber.

III. 0·4255 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat im Bajonettrohr 0·1725 Grm. Kohlensäure und 0·0305 Grm. Wasser, entsprechend 0·047045 Grm. C und 0·0034 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_3....	36	10·91	—	—	11·06
H_2....	2	0·61	—	—	0·80
Ag_2...	216	65·45	65·20	65·45	—
N_2....	28	8·48	—	—	—
S	32	9·70	—	—	—
O	16	4·85	—	—	—
Mol. =	330	100·00			

Mit Schwefelwasserstoff behandet, regenerirt die Verbindung unverändertes Thiohydantoïn.

β-Dimethylthiodantoïn.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung des Thiohydantoïns gebildet; die Umsetzung erfolgt sehr leicht, zum Theile schon bei gewöhnlicherTemperatur. Die feingeriebene Silberverbindung wird mit der berechneten Menge Jodmethyl und überschüssigem Methylalkohol in eine starkwandige Flasche gegeben und einige Stunden auf 50°, später auf 70° erwärmt. Stärkeres Erhitzen, zumal im Beginne der Umsetzung, sowie ein Überschuss von Jodmethyl sind zu vermeiden, weil dadurch schmierige Nebenproducte in grösserer Menge entstehen. Bei richtig geleitetem Processe zeigt sich nach dem Erkalten der über dem Jodsilber stehende Alkohol von farblosen Krystalldrusen durchsetzt. Zur Abscheidung der neuen Verbindung erhitzt man den Flascheninhalt auf Zusatz von Äthylalkohol zum Sieden und filtrirt kochend ab; beim Erkalten des Filtrates schiesst die Verbindung in langgestreckten, sechs seitigen, zu lockeren Drusen zusammengelagerten Blättchen an.

Durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhält man weitere Mengen der Substanz.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Zusammensetzung eines Dimethylthiohydantoïns, so dass die Bildung nach der Gleichung:

$$C_3H_2Ag_2N_2SO + 2CH_3J = 2AgJ + C_3H_2(CH_3)_2N_2SO$$

vor sich gegangen ist.

I. 0·2825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei im Bajonettrohr 0·4295 Grm. Kohlensäure und 0·1435 Grm. Wasser, entsprechend 0·117136 Grm. C und 0·01594 Grm. H.

II. 0·300 Grm. Substanz verbrauchten 4·1 CC. einer Säure, wovon 1 CC. = 14 Mg. Stickstoff, entsprechend 0·0574 Grm. N.

III. 0·254 Grm. Substanz gaben, wie oben verbrannt, 0·390 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser, entsprechend 0·10636 Grm. C und 0·0144 Grm. H.

IV. 0·2465 Grm. Substanz gaben 0·3755 Grm. Kohlensäure und 0·133 Grm. Wasser, entsprechend 0·10241 Grm. C und 0·01481 Grm. H.

V. 0·322 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·525 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·07218 Grm. Schwefel.

VI. 0·276 Grm. gaben 47·75 CC. Stickstoff bei 18° und 728 Mm. Druck, entsprechend 0·0528 Grm. Stickstoff.

VII. 0·255 Grm. Substanz gaben 0·388 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser, entsprechend 0·10582 Grm. C. und 0·014 Grm. H.

Auf Percente umgerechnet, ergibt sich:

	Berechnet		Gefunden						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C_5...	60	41·67	41·46	—	41·87	41·54	—	—	41·50
H_8...	8	5·56	5·64	—	5·69	6·01	—	—	5·66
N_2...	28	19·44	—	19·13	—	—	—	19·12	—
S....	32	22·22	—	—	—	—	22·41	—	—
O....	16	11·11	—	—	—	—	—	—	—
Mol.=144		100·00							

Das erhaltene Dimethylthiohydantoïn ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; am Platinblech erhitzt, tritt mit dem Schmelzen zugleich Aufblähen und Verkohlung ein unter Entwicklung von mercaptanartig riechenden Dämpfen. Im Röhrchen bestimmt, zeigt es einen Schmelzpunkt von 114°.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung wurde die Oxydation (mit Baryumchlorat und Salzsäure) versucht, welche sich bei anderen, ähnlichen Körpern bewährt hat.

Hier zeigten sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Beim Eintragen von chlorsaurem Baryt in die erwärmte salzsaure Lösung entwickelte sich fortwährend Kohlensäure und zugleich trat starker Mercaptangeruch auf; die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Barytwasser neutralisirt, abermals eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgekocht und dieser verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus reinem Harnstoff der in sein Nitrat übergeführt wurde.

I. 0·771 Grm. des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Nitrates verlangten zur Neutralisation 22 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 18 Mg. HNO_3, entsprechend 0·396 Grm. NO_2H.

II. 0·365 Grm. der Verbindung gaben 0·134 Grm. Kohlensäure und 0·1345 Grm. Wasser, entsprechend 0·03654 Grm. C und 0·01494 Grm. H.

Berechnet für Harnstoffnitrat $CON_2H_4.NO_3H$	Gefunden I	Gefunden II
51·22% NO_3H	51·37%	—
9·76% C	—	10·01
4·07% H	—	4·09

Das zweite Oxydations-, respective Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden; ich erhielt in verschiedenen Versuchen Barytsalze, welche aber kein einheitliches Product darstellten. Nur in einem Falle wurde ein leicht lösliches, durch Alkohol aus seiner concentrirten Lösung in krystallinischen Krusten abscheidbares Baryumsalz erhalten, dessen Analyse annäherd auf methansulfonsaures Baryum stimmte.

Nicht glücklicher verliefen die Versuche, durch Kochen des Thiohydantoïns mit Barythydrat zu fassbaren Spaltungsproducten zu kommen. In der vom überschüssigen Baryte durch Kohlensäure befreiten Flüssigkeit erzeugte Silberlösung einen gelben Niederschlag, der durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und vorsichtigem Ausfällen durch Ammoniak gereinigt werden konnte. Eigenschaften wie Zusammensetzung liessen ihn als Cyanamidsilber erkennen.

0·315 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben beim Ausfällen mit Salzsäure 0·341 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·25668 Grm. Silber.

Berechnet für $CN.NAg_2$	Gefunden
84·37% Ag	81·49% Ag

Die vorstehende Analyse weist zwar ein Deficit von nahezu 3% auf, es haben aber auch andere Chemiker bei der Analyse des Cyanamidsilbers zu niedere Werthe erhalten, so Drechsel[1] und Beilstein und Geuther.[2]

[1] Journ. f. prakt. Chemie, **11**, 294.

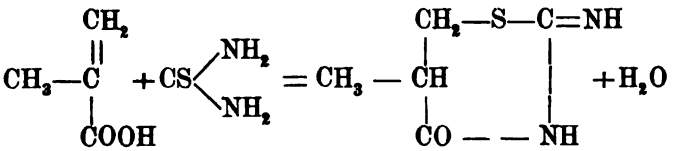
[2] Annal. Chem. Pharm. **108**, 88.

Das neben Cyanamid auftretende schwefelhältige Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden.

Wie nun aus den Eigenschaften und dem Verhalten dieser Verbindung und des vorhin beschriebenen Thiohydantoïns aus Bromisobuttersäure ersichtlich ist, sind beide Verbindungen keineswegs identisch, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn die eingangs erwähnten Voraussetzungen eingetroffen wären.

Ja, der von mir als β-Dimethylthiohydantoïn bezeichnete Körper verhält sich nur zum Theile wie andere Thiohydantoïnkörper, indem bei der Oxydation und Spaltung wohl Harnstoff, respective Cyanamid daraus entstehen, keineswegs aber eine Sulfonbuttersäure, beziehungsweise Thiobuttersäure. Doch scheint gerade das Auftreten von Harnstoff und Cyanamid mit Sicherheit dafür zu sprechen, dass im gewöhnlichen Thiohydantoïn die Silberatome den Methylen- und nicht den Imidwasserstoff ersetzen. Bis weitere Versuche entscheidende Resultate geben, muss die Frage über die Constitution der besprochenen Verbindung eine offene bleiben.

Ich möchte nur noch darauf hinweisen, dass auch bei der Bildung des Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrides aus Thioharnstoff und Bromisobuttersäure die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen ist; es wäre denkbar, dass der Thioharnstoff zunächst durch Entziehung von Bromwasserstoff aus der α-Bromisobuttersäure Methakrylsäure bildet, welche sich weiters mit Thioharnstoff zu einem Thiohydantoïn der β-Reihe addirt:



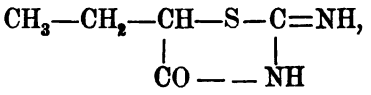
Danach würde auch die beschriebene Sulfonisobuttersäure nicht die α-, sondern die β-Säure sein.

Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid.

Da bei den vorstehend ausgeführten Versuchen auch an einen Übergang aus der Iso-Reihe in die Reihe der normalen Buttersäure gedacht werden konnte, wurde aus α-Brombutter-

säure und Thioharnstoff zum Vergleiche das Thiohydantoïn dargestellt. Beide Körper verbinden sich leicht beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung am Wasserbade. Bei Neutralisation mit Ammoniak fiel ein Krystallmehl aus, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es sich leicht löste, in kurzen, dicken Nadeln auftrat; der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 200°.

Durch die Analyse erwies sich der Körper als das Thiohydantoïn der Buttersäure:



wie folgende Werthe ausweisen.

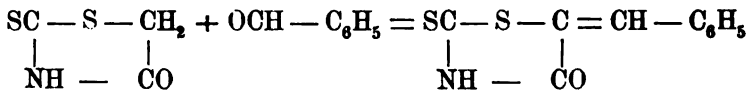
I. 0·237 Grm. Substanz gaben 0·360 Grm. Kohlensäure und 0·123 Grm. Wasser, entsprechend 0·09818 Grm. C und 0·0137 Grm. H.

II. 0·228 Grm. Substanz gaben 39·25 CC. Stickstoff bei 20° C und 738 Mm. Druck, entsprechend 0·043575 Grm. N.

Oder in Percenten Berechnet für $C_5H_8N_2SO$	Gefunden I	Gefunden II
41·67% C	41·42	—
5·56% H	5·69	—
19·44% N	—	19·11

Amidinthiozimmtsäure.

M. v. Nencki[1] und später Ginsburg und Bondzynski[2] haben nachgewiesen, dass die Rhodaninsäure sehr leicht mit Aldehyden unter Wasseraustritt Condensationsproducte zu bilden vermag; so verbindet sich dieselbe mit Benzaldehyd zu einem Derivate der Thiozimmtsäure gemäss folgender Gleichung:



[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch. 17, 2277.

[2] Daselbst 19, 113.

Dass dem Thiohydantoïn ein gleiches Verhalten zukommt, wie bei der analogen Constitution beider Verbindung zu erwarten war, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

Fein geriebenes Thiohydantoïn wird mit etwa dem gleichen Gewichte Benzaldehyd in etwas Wasser vertheilt, einige Cubikcentimeter Natronlauge bis zur Lösung des Thiohydantoïns und nun so viel Alkohol zugegeben, dass die Tropfen des Benzaldehyds gerade verschwinden.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheiden sich aus der Flüssigkeit gelblichweisse Krystallwarzen und eben solche Flocken ab, welche auf Zusatz von Wasser noch reichlicher ausfallen. Der neue Körper wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch dünne Krystallschüppchen erhalten wurden, die zur weiteren Reinigung in verdünnter erwärmter Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Essigsäure in Gestalt mikroskopischer, rein weisser Nadeln gefällt wurden.

In Wasser ist die Verbindung, welche sich durch die unterstehende Analyse als Imidocarbaminthiozimmtsäure oder Amidinthiozimmtsäure erwiess, unlöslich.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

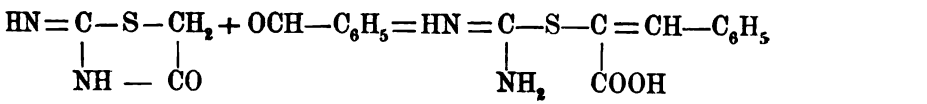
I. 0·23525 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Bajonettrohr 0·4675 Grm. Kohlensäure und 0·1005 Grm. Wasser, entsprechend 0·1275 Grm. C. und 0·01116 H.

II. 0·3115 Grm. Substanz gab 35·5 CC. Stickstoff bei 20° C und 740 Mm. Druck, entsprechend 0·038997 Grm. N.

III. 0·255 Grm. Substanz gaben 0·505 Grm. Kohlensäure und 0·107 Grm. Wasser, entsprechend 0·13772 Grm. C und 0·0119 Grm. H.

Für die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO_2$ berechnen sich	Gefunden I	II	III
54·05% C	54·20	—	54·01
4·50% H	4·75	—	4·67
12·61% N	—	12·52	—

Die Bildung des Körpers erfolgt sonach gemäss der Gleichung:



und kann derselbe auch als Benzylidenthiohydantoïnsäure bezeichnet werden.

Wird die Substanz längere Zeit mit Natronlauge gekocht, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf, es erfolgt mithin hierbei mindestens theilweise eine Spaltung in die Componenten.

Auch mit Chloral, Äthylaldehyd und Brenztraubensäure wurden Condensationsproducte darzustellen versucht, aber stets nur leicht lösliche, zur weiteren Untersuchung wenig einladende Körper erhalten.

Dagegen gibt das Thiohydantoïn beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der näher untersucht werden soll.

Salze des Thiohydantoïn.

Das Thiohydantoïn gibt als schwach basischer Körper mit Säuren salzartige Verbindungen, von denen bisher nur das Chlorhydrat näher beschrieben wurde.

Das Sulfat $(C_3H_4N_2SO)_2H_2SO_4$ erhält man, wenn man feingepulvertes Thiohydantoïn mit Alkohol von 80% und etwas concentrirter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt und das Filtrat erkalten lässt, in Gestalt dünner, lebhaft glänzender Tafeln, welche nach dem Trocknen wie Cholestrophan aussehen. Die Verbindung löst sich in Wasser leicht mit stark saurer Reaction.

0·318 Grm. der Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6·7CC einer Natronlauge, wovon 1 CC = 14·0663 Mgm. Schwefelsäure, entsprechend 0·0942 Grm. SO_4H_2.

Berechnet	Gefunden
29·70%	29·64% SO_4H_2.

Das Nitrat $C_3H_4N_2SO.HNO_3$ wird durch Auflösen von Thiohydantoïn in salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Verdunstenlassen über Kalk in glänzenden flachen Nadeln und Prismen erhalten.

0·4215 Grm. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 8·3 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 18·009 Mg HNO_3, entsprechend 0·149474 Grm. HNO_3.

Berechnet	Gefunden
$35 \cdot 20\%$	$35 \cdot 46\% HNO_3$.

Das Oxalat, $C_3H_4N_2SO.C_2H_2O_4 + H_2O$ bildet sich beim Verdampfen der gemischten Lösungen von gleichen Molekülen beider Componenten; nimmt man auf ein Molekül Oxalsäure zwei Moleküle Thiohydantoïn, so sind dem erhaltenen Salze noch unverbundene Thiohydantoïnnadeln beigemischt. Das Oxalat bildet kurze Säulen oder Prismen, die häufig treppenartig zu grösseren Krystalldrusen verwachsen sind.

I. 0·407 Grm. verbrauchten 3·6 CC. Lauge, 1 CC. = 45 Mg. Oxalsäure, entsprechend 0·162 Grm Oxalsäure.

II. 0·3145 Grm. neutralisirten 9·85 CC. Lauge, wovon 1 CC. = 12·855 Mg. Oxalsäure, entsprechend 0·1266 Grm. Oxalsäure.

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
$40 \cdot 18\%$ Oxalsäure	$39 \cdot 80$	$40 \cdot 26\%$

Das Pikrat, $C_3H_4N_2SO.C_6H_2(NO_2)_3OH$ wird erhalten, wenn man molekulare Mengen beider Substanzen in heissem Wasser löst und erkalten lässt; es bildet mikroskopische, äusserst dünne, gekrümmte Nädelchen, mitunter wurden auch grössere platte Nadeln von hochgelber Farbe erhalten.

0·3115 Grm. der getrockneten Verbindung, in heissem Wasser gelöst und unter Zusatz von Phenolphtaleïn bis zum Auftreten eines röthlichen Farbentones titrirt, verbrauchten 3·15 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 65·7 Mg. Pikrinsäure, entsprechend 0·206955 Grm. Pikrinsäure.

Berechnet	Gefunden
$66 \cdot 38\%$	$66 \cdot 44\%$

Zum Schlusse seien einige Bemerkungen über die Darstellung des Thiohydantoïns gestattet. Ich habe von diesem Körper in den letzten Jahren über über zwei Kilogramme dargestellt und bei Einhaltung folgenden Verfahrens die beste Ausbeute (bis zu 90% der Theorie) erhalten.

Man löst 50 Grm. Thioharnstoff in etwa einem halben Liter Wasser auf, gibt die berechnete Menge (62 Grm.) Chloressigsäure oder einen kleinen Überschuss, ebenfalls in (50 CC.) Wasser gelöst, hinzu und erhält so lange bei 80—90°, bis die Reaction auf Thioharnstoff verschwunden ist. Weniger Wasser als obige Menge zu nehmen, ist nicht angezeigt, weil man sonst meist beträchtliche Mengen von Thiohydantoïnsäure als Nebenproduct erhält. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit der berechneten Menge von Soda, in wenig Wasser gelöst, in kleinen Antheilen versetzt, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Reaction nie alkalisch wird. Nach einigen Stunden wird der erhaltene dünne Krystallbrei abgesaugt und das Filtrat unter Correction der Reaction eingeengt, wobei meist noch eine kleine Menge des Körpers auskrystallisirt. Das nach dem Waschen mit etwas Alkohol und Trocknen erhaltene Thiohydantoïn ist für die meisten Anwendungen genügend rein.

Über Resazoïn und Resorufin.

Von Edmund **Ehrlich.**

(Aus dem chem. Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Heinrich Brunner und Charles Krämer[1] haben es für nöthig erachtet, die bisher als Weselsky's Diazoresorcin und Diazoresorufin bekannten Farbstoffe auf die Namen Azoresorcin und Azoresorufin umzutaufen.

Da nun die letztere Bezeichnung ebenso unzutreffend ist als die erste, welche nur der Bequemlichkeit halber bisher beibehalten wurde, schlägt Herr Dr. Benedikt, welcher mich zu den in Folgendem beschriebenen Versuchen angeregt hat, vor, die genannten Verbindungen in Zukunft Resazoïn und Resorufin zu nennen. Damit ist Verwechslungen mit den wahren Diazo- und Azoderivaten des Resorcins vorgebeugt, auch sind die neuen Namen unter möglichster Anlehnung an die alten gebildet.

Meine Versuche erstrecken sich in erster Linie auf das Verhalten des Resazoïns bei der Oxydation.

Die Hoffnung, dabei zu einfacher zusammengesetzten Spaltungsproducten von bekannter Constitution zu kommen, deren Entstehung einen Schluss auf die Formel des Resazoïns gestatten würde, hat sich leider nicht erfüllt. Dennoch theile ich die Resultate meiner Arbeit schon jetzt mit, weil Bernthsen[2], welcher so glücklich war, das vermuthliche Chromogen der Phenolfarbstoffe zu entdecken, Untersuchungen über diese Körpergruppe in Aussicht gestellt hat.

---

[1] Berl. Ber. 17. 1847.

[2] Berl. Ber. 20. 942.

Oxydation des Resazoïns.

Je 10 Grm. Resazoïn werden bei gewöhnlicher Temperatur in 500 CCm. zehnprocentiger Kalilauge gelöst, mit 500 CCm. käuflichem dreiprocentigen Wasserstoffhyperoxyd gemischt und so lange gekocht, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei von blau durch schwarzblau, violett und braun in braungelb über. Man filtrirt ab, lässt erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach längerem Stehen scheidet sich ein hellbrauner krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen wird. Er besteht der Hauptmasse nach aus einer neuen Verbindung, dem Oxyresazoïn, und enthält daneben noch wechselnde Mengen eines amorphen Körpers. Die Ausbeute an rohem Oxyresazoïn beträgt circa 33 Procent.

Das Filtrat gibt an Äther noch kleinere Mengen Oxyresazoïn ab, welche vornehmlich in die beiden ersten Auszüge gehen. Die weiteren Ausschüttlungen liefern beim Verdunsten nur harzartige braune Schmieren, enthalten jedoch ebenso wie die vorhergehenden geringe Mengen des bei 115° schmelzenden Nitroresorcins. Man kann dasselbe durch Kochen der trockenen Rückstände mit Schwefelkohlenstoff leicht extrahiren und durch successives Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol reinigen, wobei man es zuweilen in Form grösserer, wohl ausgebildeter Krystalle erhält.

Die Quantität des erhaltenen Nitroresorcins war stets eine so geringe, dass dasselbe kaum als ein Oxydationsproduct des Resazoïns betrachtet werden kann, sondern wohl aus einer Verunreinigung des rohen Resazoïns entstanden sein muss. Davon aber haben wir uns durch Auskochen des verwendeten Resazoïns mit Schwefelkohlenstoff überzeugt, dass es darin nicht schon fertig gebildet vorhanden war.

Ich will dabei darauf hinweisen, dass Mononitrosoresorcin mit Wasserstoffhyperoxyd leicht in das entsprechende Nitroderivat übergeführt werden kann, welche Umwandlung mit anderen Oxydationsmitteln bisher nicht gelungen ist.

Ich habe zum Beispiel 40 Grm. rohes Mononitrosoresorcinnatrium in einem Liter Wasser gelöst, mit 100 CCm. zehnprocentiger Kalilauge und 300 CCm. Wasserstoffhyperoxyd versetzt und erhitzt. Selbst beim Kochen trat keine Gasentwicklung ein. Dann

wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und das Product aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitroproduct betrug 18 Grm., lässt sich aber ohne Zweifel noch erhöhen.

Oxyresazoïn. Kocht man das rohe Oxyresazoïn mit 50-procentigem Weingeist aus und filtrirt, so hinterbleibt auf dem Filter eine verhältnissmässig geringe Menge eines gelben, amorphen, auch in absolutem Alkohol nahezu unlöslichen Körpers, welcher von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird und beim Ansäuern wieder amorph ausfällt. Aus dem weingeistigen Filtrat scheidet sich das Oxyresazoïn beim Erkalten in bräunlichen Nadeln oder Blättchen aus, welche nur sehr schwer nahezu farblos erhalten werden können.

Das Oxyresazoïn ist nicht unzersetzt schmelzbar und gibt beim Erhitzen einen kohligen Rückstand und ein theilweise krystallinisches Sublimat.

In concentrirter Salzsäure und in Eisessig löst es sich auf und fällt bei Wasserzusatz wieder unverändert aus. In Ammoniak und Alkalien löst es sich mit röthlichgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, die namentlich nach Zusatz von Alkohol intensiv hervortritt. Doch ist es nicht unmöglich, dass diese Farbenerscheinung von der braunfärbenden Verunreinigung herrührt.

Zur Analyse wurden zwei verschiedene Fractionen aus Weingeist (I. und II.) und die aus Salzsäure umkrystallisirte Substanz (III.) verwendet, nachdem sie bei 100° C. getrocknet worden waren.

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_7$
	I.	II.	III.	
C	58·54	58·77	58·25	58·69
H	3·54	3·35	3·53	3·26
N	8·30	8·27	—	7·61
O	—	—	—	30·43

Unter Zugrundelegung der alten Formel von Weselsky, über deren Richtigkeit bereits von Weselsky und Benedikt[1] Zweifel erhoben worden sind, die aber doch noch der Wahrheit

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. 1884. Nov.-Heft.

näher zu kommen scheint als die von Brunner und Krämer aufgestellte, vollzieht sich somit die Bildung des Oxyresazoïns nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Resazoïn}}{C_{18}H_{12}N_2O_6} + O = \underset{\text{Oxyresazoïn.}}{C_{18}H_{12}N_2O_7}$$

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert das Resazoïn ebenfalls Oxyresazoïn, doch verläuft die Reaction lange nicht so glatt wie mit Wasserstoffhyperoxyd.

Oxyresazoïn gibt bei nicht zu lange andauernder Behandlung mit Zink- und Schwefelsäure oder mit Zinkstaub und Ammoniak ein krystallisirendes Reductionsproduct. Man erhält dasselbe am leichtesten in folgender Weise.

Man löst einen Theil Oxyresazoïn in 7 Theilen Wasser und 10 Theilen Ammoniak und erwärmt mit Zinkstaub. Die zuerst gelbe Lösung entfärbt sich rasch, wird aber bei Luftzutritt von der Oberfläche her rasch violett. Man giesst nun, ohne vom Zinkstaub abzufiltriren, in verdünnte Schwefelsäure ein, filtrirt nach dem Erkalten ab, extrahirt den Rückstand mit verdünntem Ammoniak und filtrirt die Lösung in verdünnte Schwefelsäure, wobei sich das Reductionsproduct in farblosen, langen Nadeln abscheidet. Endlich krystallisirt man aus Wasser um.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_7$ stimmen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet worden.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C.....	57·56	57·57	57·87	58·06
H.....	4·58	4·56	4·62	4·30
N.....	7·22	—	—	7·53
O.....	—	—	—	30·11

Sämmtliche Stickstoffbestimmungen sind nach Dumas ausgeführt.

Zur Kenntniss der Dinitrobenzidine.

Von Dr. Ernst v. **Bandrowski.**

In meiner Mittheilung[1] „über die Einwirkung zweibasischer organischer Säuren auf Hydrazobenzol" habe ich zuletzt erwähnt, dass das Dinitrodiphtalylparabenzidin beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in seine Componenten, das ist Phtalsäure und Dinitrobenzidin gespalten wird. Diesen Process habe ich nun näher untersucht und dabei meine Vermuthung thatsächlich bestätigt gefunden.

Je 5 Grm. des Dinitrodiphtalylparabenzidins wurden mit etwa 30 bis 50 Grm. Schwefelsäure in einem Kölbchen bis 130° durch etwa 20 Minuten erwärmt. Längeres Erwärmen oder höhere Temperatur erwiesen sich als unzweckmässig, ja sogar auf die Ausbeute des Dinitrobenzidins ungünstig einwirkend. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt ins Wasser gegossen. Es schied sich ein dunkelroth gefärbter krystallinischer Niederschlag *(A)* ab, der abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde. Aus dem Filtrate wird durch im Überschusse angewandtes Ammoniak ein gelbrother Niederschlag *(B)*, aus seiner jetzt alkalischen Mutterlauge nach dem Einengen und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure ein hellgelber *(C)* gefällt.

Niederschlag *A* wurde aus Weingeist umkrystallisirt. Aus verdünnten Lösungen schieden sich prachtvoll federartig angesetzte halbkugelförmige Krystallaggregate, die aus fadenförmigen ziemlich langen Krystallen bestanden. Sie waren hochroth mit einem Stich ins Gelbe gefärbt, schmolzen constant bei 218 bis 221° und fingen Feuer unter schwacher Verpuffung beim Erhitzen im offenen Reagensrohr. Im warmen Weingeist waren

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XVII, S. 1181.

dieselben ziemlich leicht löslich, schieden sich jedoch beim Erkalten in den oberwähnten, beinahe charakteristischen halbkugelförmigen Krystallaggregaten ab. Die Analyse ergab:

I. 0·1738 Grm. Substanz gaben 0·3356 Grm CO_2 und 0·0624 Grm. H_2O.

II. 0·2034 Grm. Substanz gaben 0·3934 Grm. CO_2 und 0·0754 Grm. H_2O.

III. 0·1675 Grm. Substanz gaben 30 CC. Stickstoff bei $B = 7368$. $t = 22$.

IV. 0·1635 Grm. Substanz gaben 29·5 CC. Stickstoffbei $B = 738$. $t = 17·5$.

Erhalten		Formel des Dinitrobenzidins $C_{12}H_{10}N_2(NO_2)_2$ verlangt
I	II	
C = 52·66	52·74	C = 52·55
H = 3·98	4·11	H = 3·64
N = 19·49	20·20	N = 20·43

Niederschlag *A* bestand somit aus Dinitrobenzidin. Dasselbe löst sich in concentrirten Säuren, wird jedoch durch Wasser wieder gefällt. Mit Essigsäureanhydrid wird es leicht in das entsprechende Acetderivat umgewandelt. Dasselbe stellt einen gelben gut krystallinischen Körper vor, schmilzt bei über 300° und wird durch Ätzkali in das ursprüngliche Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221° übergeführt.

Niederschlag *B* wurde durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak (diese Operation wurde solange wiederholt, bis das durch Ammoniak gefällte Product in verdünnter Salzsäure restlos gelöst worden) in zwei Körper zerlegt. Der eine erwies sich als Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221°, der zweite dagegen als isomeres Dinitrobenzidin. Dasselbe bildete nach dem Umkrystallisiren aus 50% Weingeist kurze safrangelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 196 bis 197°, löste sich viel leichter in Weingeist und verdünnten Säuren, als sein bei 218 bis 221° schmelzendes Isomere.

Die Analyse ergab:

I. 0·2267 Grm. Substanz gaben 0·4371 Grm. CO_2 und 0·0761 Grm. H_2O.

II. 0·1402 Grm. Substanz gaben 24·5 CC. Stickstoff bei $B = 744$ $t = 16 \cdot 5$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_{10}N_2(NO_2)_2$ verlangt
C = 52·58	C = 52·55
H = 3·73	H = 3·64
N = 19·83	N = 20·43

Niederschlag *C* erwies sich als Phtalsäure. Dieselbe wurde nach einmaliger Sublimation in den prachtvollen Krystallen des Phtalsäureanhydrids vom Schmelzpunkte 127 erkannt.

Bis jetzt war nur das Dinitrobenzidin bekannt, welches Strakosch[1] zuerst aus Acetbenzidin erhalten und unlängst Brunner und Witt[2] als Ortodinitrobenzidin definirt haben. Der Weg, den Strakosch bei der Darstellung seines Dinitrobenzidins befolgt hatte, ist principiell derselbe, welchen ich eingeschlagen habe; in beiden Fällen wurde doch ein Säurederivat desselben Benzidins nitrirt und das nitrirte Product sei es mit Ätzlauge oder mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Auch erwähnt Strakosch eines Nebenproductes, welches obwohl von ihm nicht näher untersucht, mit aller Wahrscheinlichkeit ein isomeres Dinitrobenzidin gewesen war. Trotz dieser Parallelität differiren die erhaltenen Nitrobenzidine in ihren physikalischen Eigenschaften so weit wie möglich von einander. Strakosch[3] beschreibt sein Dinitrobenzidin als mikrokrystallinische, hellrothe, über 300° schmelzende und bei höherer Temperatur sogar sublimirbare Substanz, wogegen dies Dinitrobenzidin — welches der Farbe nach noch am nächsten dem Ortonitrobenzidin zu stehen kommt — sehr gut und deutlich, sogar charakteristisch krystallisirt, bei 218 bis 221° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung verpufft.

---

[1] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. V, S. 237.

[2] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1023 u. f.

[3] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. V, S. 237.

Zur besseren Charakterisirung wurde dieses Dinitrobenzidin einerseits in das Acetderivat, anderseits unter Beachtung der von Brunner und Witt[1] angegebenen Vorsichtsmassregeln in das chlorwasserstoffsaure Tetramidodiphenyl umgewandelt.

Die Acetverbindung bildete kleine gelbe Krystalle, die über 300° schmolzen, in Weingeist ziemlich leicht löslich waren; die zuerst abgeschiedenen und sonach aus der eingeengten Mutterlauge erhaltenen Krystalle gaben nach Verseifung mit Ätzkali dasselbe Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221°.

Das chlorwasserstoffsaure Tetraamidodiphenyl bildete schöne weisse Nadeln, die über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

I. 0·2372 Grm. Substanz gaben 0·3445 Grm. CO_2 und 0·1121 Grm. H_2O.

II. 0·1220 Grm. Substanz gaben 18·00 Cm. Stickstoff bei $B = 745$, $t = 18$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_6(NH_2.HCl)_4$ verlangt
C = 39·61	C = 40·06
H = 5·24	H = 5·00
N = 16·69	N = 15·60

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; diese Lösung bräunt sich schnell an der Luft mit Platinchlorid, Ammoniak etc. Durch verdünnte Schwefelsäure wird nach einiger Zeit ein weisser, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag gefällt, der vom heissen Wasser gelöst, dabei auch zersetzt wird. Das Salz bezeugte somit im Allgemeinen das Verhalten des chlorwasserstoffsauren Tetramidodiphenyls von Brunner und Witt.

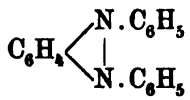
Nach diesen Versuchen erscheint es wahrscheinlich, dass das Strakosch'sche Dinitrobenzidin identisch ist mit dem bei 218 bis 221° schmelzenden Dinitrobenzidin — was jedoch erst durch directen Vergleich beider Präparate unumstösslich erwiesen werden soll.

[1] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1025.

Über das Diphenylparazophenylen.

Von Dr. Ernst v. Bandrowski.

In meiner vorigen Mittheilung[1] habe ich zuletzt der Wahrscheinlichkeit Ausdruck gegeben, dass das Oxydationsproduct des Diphenylamins in alkalischer Lösung ein Diphenylparazophenylen von der Formel



darstellt. Mit solcher Auffassung wären wohl die Thatsachen erklärbar, dass der Körper durch Wasserstoff in statu nascenti gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{14}N_2 + H_2 = C_{18}H_{16}N_2$$

in ein Leukoproduct umgewandelt wird, welches allem Anscheine nach indentisch ist mit dem Diphenylparaphenylendiamin Calm's,[2] und dass beide, d. i. sowohl das Diphenylazophenylen, wie auch sein Leukoproduct bei der Oxydation Chinon liefern.

Meine diesjährigen Versuche hatten nun zum Zwecke, die Constitution des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ endgiltig zu lösen und erlaube ich mir hiemit Folgendes darüber zu berichten.

Es war vorerst geboten, den directen Vergleich des Diphenylparaphenylendiamins Calm's mit dem Leukokörper $C_{18}H_{16}N_2$ zu führen. Zu diesem Zwecke wurde das Diamin nach der dritten Vorschrift[3] Calm's bereitet, und zwar wurden je 5 Grm. Hydrochinon mit etwa 17 Grm. Anilin, 20 Grm. Calciumchlorid und

---

[1] Monatshefte für Chemie. Jahrg. 1886. Juni-Heft.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2806.

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2805.

5 Grm. Zinkchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° während 18 Stunden erhitzt, der Röhreninhalt sodann mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Natronlauge erwärmt, wobei sowohl die Grünfärbung der Säure, wie auch starker Pseudocyanürgeruch der kalischen Lösung beobachtet werden konnten. Die in Natronlauge nicht gelöste, sodann gut getrocknete feste Masse wurde mit Benzol rückfliessend gekocht, die Lösung abfiltrirt, das beim Erkalten Ausgeschiedene mit Weingeist gewaschen und auf die von Calm angegebene Weise (d. i. Lösen in Benzol und Fällen durch Ligroin) in reinem Zustande zu erhalten gesucht. Indessen resultirte trotz mehrmaliger Fällung ein stark gefärbtes, obwohl blätterig krystallisirtes Product; eine einmalige Destillation reichte jedoch hin, um das völlig erstarrte Destillat nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin als analysenreines Diphenylparaphenylendiamin zu gewinnen.

0·1822 Grm. Substanz gaben 0·5555 Grm. CO_2 und 0·1016 Grm. H_2O.

	Gefunden	$C_{18}H_{16}N_2$ verlangt
C	83·14	83·07
H	6·20	6·15

Das Diphenylparaphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ bildet blätterige, silberglänzende, farblose Krystalle; löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Es gibt auch alle die charakteristischen Reactionen, die Calm angeführt.[1] Seine Angaben dürften jedoch durch folgende neue ergänzt werden:

a) Trotz öfterem Umkrystallisiren konnte ich nie den von Calm angegebenen Schmelzpunkt (152°) erreichen. Mein Product fing (an einem gut ausprobirten Geissler'schen Thermometer) stets bei 132° zu schmelzen an; bei 135° war es völlig liquid; bei hoher Temperatur destillirte es unter theilweiser Zersetzung, nicht aber unverändert, wie dies Calm behauptet.

b) Mein Product färbte sich in neutraler — namentlich jedoch in alkalischer Lösung — gelb, zuletzt roth; auch im festen

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2807.

Zustande — wenn es vorher fein verrieben worden — färbte es sich an der Luft langsam gelb.

c) Seine alkoholische Lösung wurde durch Salz, Schwefel, Essigsäure etc. sogleich oder nach einiger Zeit intensiv blaugrün.

Nun sind — wie schon in meiner Mittheilung vom Vorjahre bemerkt worden — eben diese drei Punkte, in denen das Diamin Calm's von dem Reductionskörper $C_{18}H_{16}N_2$ differirt. Da ich jedoch den Schmelzpunkt des Leukoproductes $C_{18}H_{16}N_2$ früher als bei 127—129° liegend angegeben, so habe ich meine vorjährigen Versuche wiederholt. Zu diesem Zwecke wurden etwa 5 Grm. des Oxydationsproductes $C_{18}H_{14}N_2$ in alkoholischer Lösung mit Amoniak und Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht, sonach ins Wasser filtrirt, das ausgeschiedene Product getrocknet und zuletzt aus Ligroin einigemal umkrystallisirt.[1] Es waren immer die schönen blätterigen, silberglänzenden Krystalle, welche bei 132—135° schmolzen und auch sonst in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem nach Calm's Vorschrift dargestellten Diphenylparaphenylendiamin völlig übereinstimmten. Die Identität der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ unterliegt somit keinem Zweifel.

Um nun diese Thatsache auch synthetischerseits zu beleuchten, wodurch gegebenen Falles die Möglichkeit, eine ganze Reihe neuer Körper der Azophenylene — zu erhalten — in Betracht gezogen werden könnte, wurde versucht, das auf zweierlei Wegen darstellbare Diphenylparaphenylendiamin in das Oxydationsproduct des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ zu verwandeln. Dies gelang auch thatsächlich, und zwar:

a) durch eine zweckmässige Oxydation des Diphenylparaphenylendiamins, und

b) durch Zersetzung seines Dinitrosoderivates in alkoholischer Lösung.

---

[1] Den Schmelzpunkt des aus Diphenylamin erhaltenen Diphenylparazophenylens (ich verfügte über 50 Grm. dieses Präparates) fand ich bei 170°, so dass dasselbe von dem aus Calm's Diamin erhaltenen Producte nur durch seine braungelbe Farbe gegen die braunrothe des letzteren differirt. Aber auch dieser Unterschied wird sich — glaube ich — bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten synthetischen Versuche ausgleichen lassen.

Ad *a)* Die Oxydation des Diphenylparaphenylendiamins kann auf zweifache Weise ausgeführt werden. Entweder leitet man einen langsamen Sauerstoffstrom durch eine kochende alkoholische und vorher mit Ätzkali versetzte Lösung des Diamins oder man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Zeit zu Zeit Wasserstoffsuperoxyd. In beiden Fällen wird die anfangs farblose Flüssigkeit gelb, gelbroth, zuletzt dunkelroth. Sobald die Färbung nicht zunimmt, wird abgekühlt und etwas Wasser hinzugethan. Es scheiden sich tiefroth gefärbte Kryställchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurden:
0·1904 Grm. Substanz (aus dem Diamin Calm's bereitet) gaben 0·5833 Grm. CO_2 und 0·097 Grm. H_2O.

Gefunden	$C_{18}H_{14}N_2$ verlangt
C... 83·55	C... 83·72
H... 5·66	H... 5·42

Es waren kleine spiessige Krystalle von mehr braunrother Farbe; sie schmolzen bei etwa 167—170°; mit allen unorganischen Säuren gaben dieselben die charakteristische purpur- bis violettrothe Färbung, die jedoch nicht lange anhielt und einer grünlichgelben wich; verhielten sich demnach in chemischer Beziehung ganz wie das Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$.[1]

Es ist somit erwiesen, dass das Diphenylparaphenylendiamin gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}N_2 + O = H_2O + C_{18}H_{14}N_2$$

zu Diphenylparazophenylen oxydirt wird.

Noch muss hinzugefügt werden, dass die Reaction ganz glatt ohne nennenswerthe Nebenproducte verläuft; beispielsweise wurden aus 1 Grm. Diamin etwa 0·6 Grm. des schon umkrystallisirten Azophenylens erhalten. Da die Ausbeute an Diamin nach der Methode Calm's eine recht gute zu nennen ist, so bildet die Oxydation desselben eine bequeme und ergiebige Darstellungsweise des Diphenylparazophenylens, namentlich gegenüber der von mir ursprünglich angewandten, d. i. Oxydation des Diphenylamins in alkoholischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1886, Juni-Heft.

Ad *b)* Wie schon Calm angegeben[1] färbt sich eine alkoholische Lösung des Dinitrosodiphenylparaphenylendiamins beim Erwärmen zuletzt intensiv roth. Ich habe den Vorgang der hier stattfindenden Zersetzung näher untersucht. Zu dem Zwecke wurde 1 Grm. des Nitrosokörpers mit etwa 30 Grm. Weingeist am Rückflusskühler durch circa eine Stunde im Wasserbade zum Kochen erhitzt. Im Kühlrohre sammeln sich langsam braune Dämpfe an, die nichts Anderes als Stickstoffdioxyd NO_2 sind. Die Lösung setzt beim Erkalten braunrothe, spiessige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurden.

0.1868 Grm. Substanz gaben 0·5708 Grm. CO_2 und 0·0980 Grm. H_2O.

Erhalten	$C_{18}H_{14}N_2$ verlangt
C...83·33	C...83·72
H... 5·84	H... 5·42

Es waren wieder die braunrothen spiessigen Krystalle, welche bei 167—170° schmolzen und sonst das Verhalten des Diphenylparazophenylens in jeder Beziehung bekundeten.

Das Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin zersetzt sich demnach gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}N(C_6H_5)NO\\N(C_6H_5)NO\end{cases} = \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix} + C_6H_4\begin{cases}NC_6H_5\\|\\NC_6H_5\end{cases}$$

und wird dadurch wiederholt und unzweideutig die Constitution der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ als Diphenylparazophenylen bewiesen.

In obiger Constitution findet auch das Verhalten des Diphenylparazophenylens gegen salpetrige Säure seinen Grund und Erläuterung.

In eine kalte alkoholische Lösung des Diphenylparazophenylens wurde Salpetrigsäureanhydrid (aus Stärkmehl und Salpetersäure bereitet) eingeleitet. Die Lösung färbte sich anfangs grün, zuletzt violettschwarz; am Boden setzte sich ein schuppig krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, mit kaltem Weingeist gewaschen an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet, sodann analysirt.

I. 0·187 Grm. Substanz gaben 0·4655 Grm. CO_2 und 0·0798 Grm. H_2O

II. 0·141 Grm. Substanz gaben 0·3477 Grm. CO_2 und 0·0602 Grm. H_2O

III. 0·1958 Grm. Substanz gaben 0·488 Grm. CO_2 und 0·0802 Grm. H_2O

IV. 0·1751 Grm. Substanz gaben 0·4335 Grm. CO_2 und 0·0716 Grm. H_2O

V. 0·1465 Grm. Substanz gaben 22·5 Cm. Stickstoff bei $B=755$ $t=18$.

	Also erhalten					Im Mittel
	I	II	III	IV	V	
C	67·85	67·25	67·97	67·52	—	67·65
H	4·74	4·73	4·55	4·54	—	4·64
N	—	—	—	—	17·42	17·42

woraus die Formel $C_{18}H_{14}N_4O_2$, welche verlangt:

C....67·92
H.... 4·40
N....17·61

abgeleitet wurde.

Der Körper bildete fahlgelbe, glänzende schuppige Krystalle, die bei 120° unter Bräunung zu schmelzen beginnen, mit Schwefel und Salpetersäure sich intensiv blutroth färbten, durch Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in das Diphenylparaphenylendiamin und beim Kochen mit Weingeist unter Abgabe von Stickstoffoxyd in das Diphenylparazophenylen übergingen. Der Körper war somit nichts Anderes als Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin $C_{18}H_{14}(NO)_2N_2$ und wohl nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_5\\ |\\ N.C_6H_5\end{cases} + N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}N.(C_6H_5)NO\\ N(.C_6H_5)NO\end{cases} + O$$

entstanden.

Aus dem alkoholischen violettschwarzen Filtrate wurde nach dem Einengen durch Wasser ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt, welcher wohl das Nebenproduct obiger Reaction darstellt.

Es ist möglich, dass das Dinitrosoderivat leichter durch Einwirkung des Stickstoffoxyds (NO) auf Parazophenylen entstehen könnte, was jedoch nicht untersucht wurde.

Jedenfalls bezeugt das Experiment *a)* von Neuem, dass in dem Diphenylparazophenylen weder Amid- noch Imidgruppen enthalten sind, dass demnach die zweitdenkbare und in Anbetracht der jetzt an der Tagesordnung stehenden Frage über die Constitution der Saffranine recht interessante Formel, nämlich:

$$C_6H_4\begin{cases}NH\\N.C_6H_5\end{cases}C_6H_4$$

dem Oxydationsproduct $C_{18}H_{14}N_2$ nicht zukommt; und *b)*, dass das Diphenylparazophenylen, welches, wie schon mehrfach erwähnt, sich Säuren gegenüber wie eine schwache Basis verhält, zu den tertiären Basen gehört. Es möge jedoch die nähere Aufklärung dieses Verhaltens meinen späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Ich erlaube mir zuletzt meiner Versuche über die Einwirkung von Brom auf das Diphenylparazophenylen zu erwähnen.

In einer Lösung von 1 Molekül des Parazophenylens in Chloroform wird eine ebensolche Lösung von sechs Molekülen Brom tropfenweise hinzugethan. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Erwärmung braun, grünlich, stösst Bromwasserstoffdämpfe ab und setzt zuletzt einen flockig krystallinischen, braunen Niederschlag zu Boden, der abfiltrirt, gewaschen und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich reichlich weisse Nädelchen ab. Dieselben wurden analysirt;

I. 0·2487 Grm. Substanz gaben 0·2717 Grm. CO_2 und 0·0328 Grm. H_2O

II. 0·2671 Grm. Substanz gaben 0·4098 Grm. AgBr

III. 0·2228 Grm. Substanz gaben 0·3429 Grm. AgBr

IV. 0·5955 Grm. Substanz gaben 19·5 CCm. Stickstoff bei $B=741$, $t=17$.

	Erhalten
C	29·79
H	1·46
Br	65·12, 65·34
N	3·70

woraus die Formeln:

$C_{18}H_8Br_6N_2$ oder $C_{18}H_{10}Br_6N_2$,

welche

C....29·56	C....29·42
H ... 1·09	H ... 1·36
Br...65·50	Br...65·39
N ... 3·85	N ... 3·81

verlangen, berechnet werden können.

Die Frage, welche der beiden Formeln die richtige ist, mit anderen Worten, ob der Körper ein Hexabromderivat des Diphenylparazophenylens oder des entsprechenden Diamins darstellt, überlasse ich späteren Versuchen zur Beantwortung, zumal da ich mich überzeugt habe, dass dasselbe Bromproduct auch bei der Einwirkung von Brom auf das Diphenylparaphenylendiamin gebildet wird.

Der Körper bildet kurze nadelige, farblose Krystalle von seidenartigem Glanze; löst sich überhaupt sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am besten noch im kochenden Benzol. Schmilzt bei 243°. Von concentrirter Schwefelsäure wird er farblos, von ebensolcher Salpetersäure mit schmutziggrüner Farbe gelöst. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein rother Niederschlag gefällt, der durch Wiederlösen in Nitrobenzol und Rückfällen mit Alkohol in kleinen ponceaurothen, glitzernden, hochschmelzenden Kryställchen erhalten wurde. Die Analyse, wonach 0·3164 Grm. Substanz 0·3704 Grm. CO_2 und 0·0296 Grm. H_2O gaben, weist auf das Vorhandensein eines Dinitrohexabromderivates des Parazophenylens oder seines Diamins.

Erhalten
C....26·46
H.... 1·04

Formeln:

$C_{18}H_8Br_2(NO_2)_2N_2$ und $C_{18}H_8Br_6(NO_2)_2N_2$

verlangen:

C...26·27	C...26·21
H... 0·72	H... 0·97

Unter dem Mikroskope fand ich zweierlei krystallinische Formen: Nadeln und Blättchen, so dass wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Körper vorliegt.

Die Methoden zur Synthese des Diphenylparazophenylens regen natürlicherweise die Frage an, ob dieselben auch bei den isomeren und homologen Diaminen in ebenderselben Weise zur Anwendung gebracht werden können. Bejahendenfalls wäre eine neue Gruppe von isomeren und homologen Körpern: der Azophenylene zu erhoffen. Die Beantwortung dieser Frage überlasse ich meinen späteren Untersuchungen.

Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure.

Von **Heinrich Meyer.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Nach dem Verfahren von Barth und Sennhofer[1] stellte ich mir zunächst aus der Benzoesäure eine grössere Quantität der symmetrischen Dioxybenzoesäure dar. Dieselbe wurde nach den Angaben von Tiemann[2] mittelst Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung methylirt und die nach dem Verseifen hieraus gewonnene Dimethyl-α-Resorcylsäure untenstehenden Versuchen unterworfen.

Der bei der Methylirung resultirende, bisher nicht beschriebene Ester der Dimethyl-α-Resorcylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen mit einem Schmelzpunkt von 81° und einem Siedepunkt von 298°.

Analyse: 0·327 Grm. Substanz ergaben 0·735 Grm. Kohlensäure und 0·195 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2(COOCH_3)$	Gefunden
C.....	61·22	61·30
H.....	6·12	6·23

Die Dimethyl-α-Resorcylsäure sublimirt in schönen weissen Nadeln ohne jegliche Zersetzung.

Es ist zu bemerken, dass bei der durch einfaches Kochen am Rückflusskühler vorgenommenen Methylirung trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln, selbst bei bedeutendem Überschuss von Jodmethyl und anhaltendem langen Kochen, niemals mehr als ein Drittel der angewandten Säure in den Ester der

---

[1] Berl. Berichte IV, S. 631.

[2] Berl. Berichte XIV, S. 1999.

Dimethyl-α-Resorcylsäure überging. Ungefähr ein zweites Drittel zeigte sich stets als Ester der Monomethyl-α-Resorcylsäure und wurde aus der ätherischen Lösung durch Kalilauge von dem Ester der Dimethyl-α-Resorcylsäure getrennt.

Analyse: 0·216 Grm. Substanz ergaben 0·471 Grm. Kohlensäure und 0·104 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OH)(OCH_3)(COOCH_3)$	Gefunden
C	59·34	59·46
H	5·49	5·35

Der Ester der Monomethyl-α-Resorcylsäure ist ein dickflüssiges röthliches Öl, welches bei circa 315° unter Zersetzung siedet.

Das letzte Drittel der methylirten Substanz blieb an Kali gebunden in der ursprünglichen Lösung und wurde mittelst schwefliger Säure, welche zugleich zur Bindung des Jods diente, gefällt. Es zeigte sich, nachdem es durch Sublimation gereinigt war, als Dimethyl-α-Resorcylsäure vom Schmelzpunkt 176°.

Analyse: 0·252 Grm. Substanz ergaben 0·549 Grm. Kohlensäure und 0·125 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$	Gefunden
C.....	59·34	59·41
H	5·49	5·51

Durch wiederholtes Methyliren des Methylesters der Monomethyl-α-Resorcylsäure ist es natürlich möglich, nahezu quantitative Ausbeute zu erhalten.

Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$.

Zur Darstellung der Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure wurde die reine Dimethyl-α-Resorcylsäure mit Salpetersäure behandelt und zwar folgendermassen:

1. Die ungelöste Säure wurde mit vierfach verdünnter Salpetersäure erhitzt, ohne Kochen eintreten zu lassen. Die Reaction geht glatt und allmälig vor sich und ist beendet, wenn sämmtliche Substanz sich in der Salpetersäure gelöst hat.

2. Man behandelte eine Lösung der Dimethyl-α-Resorcylsäure in Eisessig mit einer durch das gleiche Volumen Wasser verdünnten Salpetersäure.

Die Ausbeute an Nitrosäure ist in beiden Fällen gleich gross.

Auf Zusatz von kaltem Wasser fällt die Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure in gelben Nadeln grösstentheils nieder; der in Lösung bleibende Rest lässt sich mit Äther ausziehen und die mitübergehende salpetrige Säure nach dem Abdestilliren des Äthers durch Trocknen über Kalk entfernen. Dinitroproducte habe ich nicht erhalten, jedoch ist die Bildung von grösseren Mengen Oxalsäure nicht zu vermeiden.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol und Eisessig in grossen gelben Prismen. Sie schmilzt bei 225° und sublimirt in Nadeln unter theilweiser Zersetzung.

Analyse: I. 0·241 Grm. Substanz ergaben 0·418 Grm. Kohlensäure und 0·188 Grm. Wasser.

Analyse: II. Grm. Substanz gaben bei B = 741·8 Mm., t = 18° V = 28·6 CC. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$	Gefunden	
		I	II
C	47·57	47·30	—
H	3·96	4·06	—
N	6·16	—	6·02

Mit Alkalien, alkalischen Erden und Metallen bildet die Säure gut krystallisirende Salze. Die Alkalisalze sind leicht, die Metallsalze schwer löslich in Wasser.

Das Kupfersalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COO]_2Cu + 2^1/_2 H_2O$ entsteht beim Behandeln der Säure mit Kupferacetat; es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in feinen blassen Nadeln mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

Analyse: 0·300 Grm. bei 140° getrocknetes Kupfersalz liefern beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure 0·046 Grm. Kupferoxyd.

0·160 Grm. Kupfersalz verlieren bei 140° 0·013 Grm. Wasser

	Berechnet	Gefunden
Cu.....	12·26	12·23
H_2O	8·03	8·12

Das Bleisalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COO]_2Pb$ krystallisirt aus einer mit Bleiacetat versetzten Lösung der Säure in gelben, sternförmig verwachsenen Prismen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich sind.

Analyse: 0·407 Grm. Bleisalz ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0·185 Grm. schwefelsaures Blei.

	Berechnet	Gefunden
Pb	31·34	31·04

Das Silbersalz $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOAg$ bildet sich, wenn eine neutrale wässerige Lösung des Ammoniaksalzes der Nitrosäure mit Silbernitrat versetzt wird. Es krystallisirt in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in warmen leicht löslich sind.

Analyse: 0·355 Grm. Silbersalz gaben aus der Lösung durch Salzsäure gefällt 0·153 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32·26	32·39

Amidodimethyl-α-Resorcylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COOH$.

Um zu der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure zu gelangen, wurde das allgemein übliche Verfahren angewendet, die Nitrosäure mittelst Zinn- und Salzsäure zu reduciren und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen. Geschieht letzteres nicht vollständig, so erhält man nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung das Zinnchlorürdoppelsalz der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure in Form von grossen, silberglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Durch weiteres, vollständiges Ausfällen des Zinns entsteht das Chlorhydrat der Amidosäure; man filtrirt die Lösung vom abgeschiedenen Schwefelzinn, dampft nicht ganz bis zur Trockne ein und fällt aus dieser concentrirten Lösung das Chlorhydrat vermittelst concentrirter Salzsäure.

Das Chlorhydrat der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in warmen Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in Nadeln.

Analyse: I. 0·223 Grm. Substanz ergaben 0·378 Grm. Kohlensäure und 0·107 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·288 Grm. Substanz gaben bei B = 743·5 Mm. und t = 19° V = 16 CC. Stickstoff.

Analyse: III. 0·241 Grm. Substanz lieferten 0·146 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)NH_2HCl$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C	46·27	46·21	—	—
H	5·14	5·32	—	—
N	5·99	—	6·04	—
Cl	15·15	—	—	15·20

Die freie Amidosäure lässt sich darstellen aus dem Chlorhydrat:

1. Durch Bildung des Kupfersalzes der Säure mittelst Kupferacetat. Das schwer lösliche Salz fällt aus und wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der filtrirten Lösung krystallisirt die in Wasser schwer lösliche Amidosäure nach kurzer Zeit aus.

2. Durch Übersättigen einer Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Essigsäure und Ausschütteln der Lösung mit Äther, wobei die freie Amidosäure in den Letzteren übergeht.

Die Amidodimethyl-α-Resorcylsäure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus Letzterem in sechsseitigen, säulenförmig übereinander verwachsenen Tafeln. Sie schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

Analyse: I. 0·217 Grm. Substanz ergaben 0·434 Grm. Kohlensäure und 0·111 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·362 Grm. Substanz ergaben bei B = 742 Mm. t = 21·5° V = 23 CC. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COOH$	Gefunden I	Gefunden II
C	54·82	54·52	—
H	5·58	5·69	—
N	7·10	—	7·16

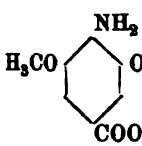
Das Kupfersalz der Amidosäure $[C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COO]_2 Cu + 2H_2O$ krystallisirt in grünen Blättchen mit zwei Molekülen Wasser, ist schwer löslich in Wasser und verliert das Krystall-Wasser bei 102°.

Analyse: 0·355 Grm. wasserfreies Kupfersalz lieferten beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure 0·060 Kupferoxyd. 0·179 Grm. Kupfersalz verlieren bei 102° 0·014 Grm. Wasser.

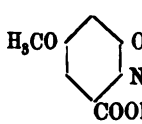
	Berechnet	Gefunden
Cu.....	13·8	13·3
H_2O.....	7·32	7·82

Das Silbersalz der Amidosäure entsteht, wenn das Ammoniaksalz der Säure mit Silbernitrat versetzt wird, als weisser Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist und sich sofort zersetzt.

Die Dimethyl-α-Resorcylsäure kann, da die Stellung ihrer Seitenketten eine symmetrische ist, nur zwei von einander verschiedene Monosubstitutionsproducte liefern, und zwar kann der eintretende Substituent zur Carboxylgruppe in der Ortho- oder in der Parastellung sich befinden. Einen Anhaltspunkt, welcher von den beiden möglichen Fällen bei der beschriebenen Nitro-, beziehungsweise Amidoverbindung vorliegt, liefert der misslungene Versuch, aus letzterer ein Dimethoxylchinolin darzustellen. Die Skraup'sche Reaction hat sich als von so allgemeiner Anwendbarkeit erwiesen, dass man wohl mit Recht annehmen kann, dass dort, wo die Bildung eines Chinolinderivates sich als unmöglich zeigt, der Grund hiefür in der Constitution der Verbindung selbst zu suchen sei. Eine Amidodimethylresorcylsäure von nachstehender Constitution kann aus diesem Grunde kein Chinolinderivat geben, da die zur Amidogruppe in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffe substituirt sind.



Die zweite mögliche Amidosäure könnte unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 ein Dimethoxylchinolin liefern. Vor Kurzem[1] hat Goldschmiedt gezeigt, dass eine solche CO_2



[1] Monatshefte f. Chem. 8. 8, 342.

Abspaltung bei der Glycerincondensation stattfinden kann, indem er aus der, der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure isomeren Amidoveratrumsäure direct zu einem Dimethoxylchinolin und nicht zu einer Dimethoxylchinolinbenzcarbonsäure gelangte. Es ist also wohl anzunehmen, dass auch in diesem Falle sich ein Chinolinderivat gebildet hätte, wenn dies vermöge der relativen Stellung der Seitenketten überhaupt möglich wäre, und daraus folgt, dass der beschriebenen Nitro-, respective Amidosäure jene der beiden möglichen Formeln zukommen dürfte, in welcher der Stickstoff in der Parastellung zum Carboxyl steht.

Trockene Destillation des Kalksalzes der Dimethyl-α-Resorcylsäure.

Vor einigen Jahren haben Goldschmiedt und Herzig[1] die trockene Destillation des anissauren Kalkes ausgeführt und die hiebei entstehenden Umsetzungsproducte untersucht. Als flüchtige bei der Destillation des anissauren Kalkes entstehende Verbindungen wurden Phenol, Anisol und Anissäuremethyläther, als nichtflüchtige, Salicylsäure und α-Oxyisophtalsäure aufgefunden. Die Hauptvorgänge bei der Entstehung dieser Körper sind, ausser der durch Abspaltung von CO_2 und CH_3 hervorgerufenen Bildung von Phenol und Anisol, die Bildung des Anissäuremethyläthers aus dem anissauren Kalk nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\COO\end{matrix} \\ C_6H_4\begin{matrix}COO\\OCH_3\end{matrix}\end{matrix}\right\} Ca = C_6H_4\begin{pmatrix}O\\COO\end{pmatrix}Ca + C_6H_4\begin{pmatrix}OCH_3\\COOCH_3\end{pmatrix}$$

die Umsetzung der Paraoxybenzoesäure in Salicylsäure und die Bildung von α-Oxyisophtalsäure durch Addition von Kohlensäure.

Es war von Interesse zu erfahren, ob bei der Destillation des Kalksalzes einer dimethoxylirten Benzoesäure, wie die Dimethyl-α-Resorcylsäure, sich entsprechende Vorgänge abspielen werden, wie bei der Destillation des Kalksalzes einer monomethoxylirten Benzoesäure, der Anissäure.

---

[1] Monatshefte f. Chem. 3. S. 126.

Da ich noch im Besitze einer genügenden Menge von Dimethyl-α-Resorcylsäure war, unternahm ich es, die Destillation auszuführen, in derselben Weise wie dies von Goldschmiedt und Herzig mit dem anissauren Kalk geschehen war, durch Erhitzen des trockenen Kalksalzes der Dimethyl-α-Resorcylsäure in einer Ter-Meer'schen Retorte über freiem Feuer, bis kein Destillationsproduct mehr überging.

Bei der Untersuchung der Destillationsproducte zeigte es sich, dass der Vorgang hierbei ein wesentlich anderer war, als derjenige bei der oben erwähnten Destillation des anissauren Kalkes.

Das Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse als ein röthlich gefärbtes Öl zwischen 215—240° überging und ein über 290° siedender harziger Rückstand hinterblieb. Diese bei 215—240° siedende Hauptfraction wurde mit kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung behandelt, ferner die ätherische Lösung des Öles mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, hierauf mit Chlorcalium getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab die Formel des Dimethylresorcins.

Analyse: I 0·251 Grm. Substanz lieferten 0·631 Grm. Kohlensäure und 0·168 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·352 Grm. Substanz ergaben 0·8935 Grm. Kohlensäure und 0·247 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)_2$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	69·41	69·32	69·22
H	7·24	7·59	7·79

Durch Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde eine Spur einer Säure abgetrennt, welche aber in Folge allzu geringer Menge nicht analysirt werden konnte. Dieselbe gibt mit Natron eine hellviolette Färbung. In Kalilauge geht ein Theil des Destillates über; es ist dies jedoch, wie Analyse II und seine Eigenschaften zeigen, nichts anderes als Dimethylresorcin, welches in Wasser nicht unerheblich löslich ist. Dieser Theil wurde nach der Trennung von der Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Trocknen mit Chlorcalium analysirt. Siehe Analyse II.

Der in der Ter-Meer'schen Retorte hinterbliebene Rückstand wurde mit Wasser übergossen und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand. Nachdem die saure Lösung filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt war, erhielt ich aus der ätherischen Lösung eine Säure, welche in Wasser leicht löslich ist, mit Eisenchlorid eine violette Reaction gibt, ähnlich derjenigen der Salicylsäure. Behufs Reinigung wurde die Säure zu wiederholten Malen mit essigsaurem Blei in einzelnen Fractionen als gelber Niederschlag gefällt, das entstandene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösungen der einzelnen Fractionen für sich im Kohlensäurestrom eingedampft. Es gelang mir jedoch nicht die Säure rein zu erhalten, da sie sich beim Umkrystallisiren sowohl in Wasser als in Essigäther und Alkohol fortwährend mehr und mehr verschmiert. Von einem Theile konnte der Schmelzpunkt der Säure als auf circa 222° stehend constatirt werden.

Die Eigenschaft der Säure, mit Eisenchlorid zu reagiren, weist darauf hin, dass in ihr eine Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe sich in der Orthostellung befindet, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass mindestens Ein Methoxyl bei der Reaction verseift worden ist. Da nun in der α-Resorcylsäure kein Hydroxyl dem Carboxyl benachbart ist, so ist ferner zu schliessen, dass entweder eine Umlagerung letzterer stattgefunden, oder Addition von Kohlensäure in der geforderten Stellung eingetreten ist. Beides sind Vorgänge, die bei der genannten Reaction durch zahlreiche Analogien gleich wahrscheinlich gemacht werden. Die Hauptmasse des Rückstandes der Destillation bestand aber nicht aus obiger Säure, sondern neben kohlensaurem Kalk aus einer in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich und in kohlensaurem Natron oder Kali leicht löslichen stark fluorescirenden harzartigen Substanz, welche aus der alkalischen Lösung immer wieder durch Säuren in braunen Flocken ausgeschieden wurde. Barth und Weidel[1] haben vor längerer Zeit durch Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin zwei dichroistische Harze erhalten, welche dieselben Eigenschaften zeigten und Böttinger[2] erwähnt einen

[1] Berl. Ber. X. S. 1464.
[2] Berl. Ber. IX. S. 182.

rothbraunen Körper, den er durch Behandlung von Resorcin mit Kohlensäure und Natrium erhalten und welcher in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der erwähnte Rückstand ein analoges ätherartiges Resorcinderivat ist.

Bei der oben beschriebenen Destillation ist somit, abgesehen von dem Hauptvorgang, der Bildung des Dimethylresorcins, wohl eine stattgehabte Verseifung von Methoxylgruppen zu verzeichnen, jedoch weder die Bildung des dem Anissäuremethyläther entsprechenden Methyläthers der Dimethoxylbenzoesäure, noch des dem Phenol entsprechenden Resorcins.

XIX. SITZUNG VOM 21. JULI 1887.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. A. Rollett übersendet zwei Abhandlungen von Herrn Dr. Rudolf Klemensiewicz, Professor der allgemeinen und experimentellen Pathologie an der k. k. Universität in Graz:

1. „Über den Einfluss der Körperstellung auf das Verhalten des Blutstromes und der Gefässe."
2. Über die Wirkung der Blutung auf das mikroskopische Bild des Kreislaufs."

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. E. Mach in Prag übersendet eine Arbeit des Herrn H. Luggin: „Versuche und Bemerkungen über den galvanischen Lichtbogen".

Herr Prof. Mach macht ferner Mittheilung über die von Herrn Prof. Dr. P. Salcher in der Torpedofabrik in Fiume vorgenommenen photographischen Aufnahmen.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. L. Boltzmann übersendet folgende Abhandlungen über im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. „Absolute diamagnetische Bestimmungen", von Herrn Prof. Dr. Albert v. Ettingshausen.
2. „Über das thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im magnetischen Felde", von den Herren Prof. Dr. Alb. v. Ettingshausen und Dr. Walther Nernst.
3. „Über den Glimmer als Dielektricum", von Herrn Privatdocenten Dr. Ignaz Klemenčić.

4. Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloidsalze des Silbers", von Herrn Privatdocenten Dr. Svante Arrhenius aus Upsala.
5. „Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation" (III. Abhandlung), von Herrn Privatdocenten Dr. Franz Streinz.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Notiz über eine zahlentheoretische Function".

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin", von Herrn Georg v. Georgievics.
2. „Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline", von Herrn Julian Freydl.

Herr Prof. Emerich Ráthay an der k. k. önologischen und pomologischen Lehranstalt in Klosterneuburg übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Die Geschlechtsverhältnisse im Genus Vitis und ihre Bedeutung für die Ampelographie."

Herr J. Unterweger, Landes-Bürgerschullehrer in Judenburg, übersendet eine zweite vorläufige Mittheilung: „Zur Kometenstatistik".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper", von Herrn Prof. Dr. J. Horbaczewski in Prag.
2. „Über das Maximalgeschlecht von windschiefen Flächen gegebener Ordnung", von Herrn Dr. Karl Bobek in Prag.

Ferner legt der Secretär zwei eingelangte versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor:

1. Von Herrn Johann Unterweger in Judenburg. Dasselbe führt die Aufschrift: „Über die Erklärung der Sonnenflecken und der Corona".

2. Von Herrn Alexander Krásza in Barcs (Ungarn) mit der Aufschrift: „Ein rationelles Tyresprofil für den gekuppelten Rädersatz der Adhäsions-Locomotiven."

Das w. M. Herr Regierungsrath Dr. Steindachner überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. „Über eine neue Molge-Art und eine Varietät von *Homalophis Doriae* Pet."
2. „Ichthyologische Beiträge (XIV)."

Das w. M. Herr Hofrath Dr. A. Winckler überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über ein Kriterium des Grössten und Kleinsten in der Variationsrechnung".

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine von Herrn Gustav Jäger im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen."

Herr Prof. Loschmidt überreicht ferner eine Mittheilung über eine von Herrn Dr. James Moser im physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Notiz über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente in ihre Potentialdifferenzen."

Das w. M. Herr Prof. L. v. Barth überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Untersuchungen über Papaverin." (V. Abhandlung), von Herrn Dr. Guido Goldschmiedt.
2. „Über Pyrenolin", von stud. chem. Rudolf Jahoda.
3. „Über Diamidopyren", von stud. chem. Rudolf Jahoda.

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner zwei Abhandlungen der Herren M. Hönig und St. Schubert aus dem Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn zur Kenntniss der Kohlehydrate, und zwar:

1. „Über Inulin." (II. Abhandlung.)
2. „Über Lichenin."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht vier in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über das Cubebin", von Herrn Dr. C. Pomeranz.
2. „Über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol", vorläufige Mittheilung von Herrn J. Fink.
3. „Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze der Ameisensäure, Essigsäure nnd Propionsäure", von Herrn E. v. Krasnicki.
4. „Löslichkeitsbestimmung einiger Salze der Isovaleriansäure, Methyläthylessigsäure und Isobuttersäure", von Herrn L. Sedlitzky.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Dr. J. Gerst: „Allgemeine Methode zur Berechnung der speciellen Elementenstörungen in Bahnen von beliebiger Excentricität".

Versuche über die Diffusion von Gasen IV.

Von **Albert v. Obermayer.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Vor einigen Jahren habe ich Versuche über die Diffusion von Gasen veröffentlicht,[1] welche nach den Methoden von Maxwell-Loschmidt und von Stefan angestellt waren. Die kleineren Versuchszeiten ergaben bei beiden Methoden auch einen etwas kleineren Werth des Diffusionscoëfficienten, so dass die Vermuthung nahe gelegen war, der Diffusionscoëfficient der Gase sei keine constante, sondern eine veränderliche Grösse. Bekanntlich ist auch O. E. Mayer in seiner kinetischen Theorie der Gase durch theoretische Betrachtungen zu einer ähnlichen Annahme gelangt.

Um nun zunächst die Verschiedenheit genau festzustellen, welche der Diffusionscoëfficient Luft—Kohlensäure, wie er aus meinen Versuchen folgt, je nach den verschiedenen Versuchszeiten aufweisen kann, habe ich einige Versuche der Versuchsreihe I,[2] welche mit dem Apparate II nach der Stefan'schen Methode ausgeführt wurden, einer erneuerten Berechnung unterzogen und dabei die, bei den Gasanalysen anzubringende Meniskencorrection und die Verunreinigung der Kohlensäure durch ein mit Kalilauge nicht absorbirbares Gas berücksichtigt. Bei der ursprünglichen Berechnung war von diesen Correctionen abgesehen worden.

Nebst den Versuchsnummern, der Versuchszeit t und den ungeänderten Werthen k_0 des Diffusionscoëfficienten, sind in der nachfolgenden Zusammenstellung angegeben: k_0' der mit Be-

[1] Sitzber. Bd. LXXXI, S. 1102; LXXXV, S. 147; LXXXII, 188.

[2] Sitzber. Bd. LXXXV, S. 164.

rücksichtigung der Meniskencorrection gerechnete Werth von k_0 und k_0'' der noch weiter aus k_0' unter der Voraussetzung abgeleitete Werth des Diffusionscoëfficienten, dass die angewandte Kohlensäure 0·23% Luft enthalten habe.

Nr.	t	k_0	k_0'	$k_0'' \frac{cm^2}{h}$	$k_0'' \frac{cm^2}{sec}$
44	30m	0·04710	0·04782	0·04725	
48	2h	4806	4864	4851	
49	20m	4719	4848	4776	
50	25m	4646	4824	4653	
51	2h	4908	4938	4921	
52	25m	4688	4800	4739	
53	2h	4882	4915	4899	
54	25m	4670	4785	4725	
	Im Mittel:				
	20—30m	0·04687	0·04801	0.04724	0·1312
	2h	0·04865	0·04906	0·04890	0·1358
Abweichung:		3·7%	2·0%	3·4%	

Ebenso wurden an der nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode[1] ausgeführten Versuchsreihe II die Werthe von k_0 umgerechnet.

Die Meniskencorrection bedingt hier keine beachtenswerthe Veränderung des Werthes von k_0, dagegen vermindert sich der Werth des Diffusionscoëfficienten, wenn vorausgesetzt wird, die angewandte Kohlensäure habe 0·23% Luft enthalten.

Es ist:

Nr.	t	k_0	$k_0'' \frac{m^2}{h}$	$k_0'' \frac{cm^2}{sec}$
4	1h	0·04836	0·04807	
10	1h	4833	0·04804	0·1335
14	10m	0·04676		
Abweichung:		3·2%		

Weiter wurde nach der Stefan'schen Methode mit dem Apparate V Versuche über die Diffusion von Luft—Kohlensäure

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXV, S. 147.

angestellt, wobei Luft in Kohlensäure und Luft in ein Gemenge von $^1/_2$ $CO_2 + ^1/_2$ Luft diffundirt. Bei manchen Versuchen wurde der Inhalt der beiden Hälften des Apparates getrennt aufgefangen.

Bei der Berechnung der Versuche ist selbstverständlich die Meniskencorrection berücksichtigt und der Verunreinigung der angewendeten CO_2 Rechnung getragen.

Es ergaben sich folgende Mittelwerthe:

Gascomb.	t	o. H.	u. H.	Mittel	$k_0 \frac{cm^2}{sec}$
Luft—CO_2.....	50^m	0·04764	0·04950	0·04857	0·1349
Luft—CO_2.....	90^m	0·04820	0·04941	0·04882	0·1356
L—$^1/_2$L+$^1/_2$$CO_2$..	50^m	0·04823	0·04945	0·04885	0·1357
L—$^1/_2$L+$^1/_2$$CO_2$..	90^m	0·04880	0·04978	0·04929	0·1369

Endlich wurden mit den Gemischen von Luft und Kohlensäure noch Versuche nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode mit dem Apparate V angestellt, wobei Luft in ein Gemisch von $^1/_2$ Luft+$^1/_2$ CO_2 und ein Gemisch $^1/_2$ Luft+$^1/_2$$CO_2$ in CO_2 diffundirten.

In dergleichen Versuchen herrscht bei gleichem Dichtigkeitsgefälle verschiedene procentische Zusammensetzung. Diese Versuche sollten den Einfluss der procentischen Zusammensetzung auf die Grösse des Diffusionscoëfficienten erkennen lassen.

Es ergab sich im Mittel:

Gascomb.	t	$k_0 \frac{m^2}{h}$	$k_0 \frac{cm^2}{sec}$
Luft—$^1/_2$ Luft+$^1/_2$ CO_2.....	1^h	0·04841	0·1345
$^1/_2$ Luft+$^1/_2$ CO_2—CO_2	1^h	0·04904	0·1362

Unterschied 1·2%.

Die durch diese Versuche gefundenen Werthe des Diffusionscoëfficienten würden allerdings eine Beschleunigung der Diffusion bei grösserem Kohlensäuregehalte ausweisen, und zwar auch dann noch, wenn von den drei Werthen

0·048652
0·049556
0·048918,

welche zur Bildung des Mittels 0·049042 angewendet wurden, der grösste Werth 0·049556 etwa ausgeschlossen würde.

Diese Beschleunigung der Diffusion ist aber fast innerhalb der Fehlergrenzen, welche bei der Anwendung von Gasgemischen etwas weiter auseinander liegen wie bei reinen Gasen. Die nach der Stefan'schen Methode ausgeführten Versuche gaben bei Anwesenheit geringerer Mengen von Kohlensäure, d. i. bei der Diffusion von Luft in $^1/_2$ Luft + $^1/_2$ CO_2 einen grösseren Werth für k_0, als für die Diffusion Luft in CO_2. Hält man an einer Beschleunigung der Diffusion bei Anwesenheit grösseren Procentgehaltes an Kohlensäure fest, so lassen sich diese Resultate nicht gut vereinbaren.

Mit dem Apparate V sind noch nach der Stefan'schen Methode Versuche mit Luft—Sauerstoff ausgeführt worden, welche $k_0 = 0{\cdot}06391\ m^2\ h^{-1}$ ergaben, was mit den mit dem Apparate I nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode gefundenen Werthen:

$$O—Luft \quad k_0 = 0{\cdot}06408$$
$$O—N \quad k_0 = 0{\cdot}06435$$

sehr gut übereinstimmt.

In den beiden Hälften des Apparates ergaben sich bis über 4% verschiedene Werthe des Diffusionscoëfficienten.

Schliesslich folgt nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode die Bestimmung der Diffusionscoëfficienten von

Kohlensäure—Kohlenoxyd ...	$k_0 = 0{\cdot}04731\ m^2 h^{-1}$	$0{\cdot}131\ cm^2\ sec^{-1}$
Kohlensäure—Sumpfgas 10^m..	$k_0 = 0{\cdot}05143\ m^2 h^{-1}$	
1^h..	$k_0 = 0{\cdot}05274$	$0.147\ cm^2\ sec^{-1}$
Kohlensäure—Äthylen 80^m...	$k_0 = 0{\cdot}03622$	$0{\cdot}102\ cm^2\ sec^{-1}$

Es wird auf Grund der vorangeführten und der früher veröffentlichten Versuche gezeigt, dass die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten vom Mischungsverhältnisse, welche durch die O. E. Mayer'sche Formel ausgedrückt wird, mit den Versuchsresultaten nicht gut in Übereinstimmung zu bringen ist.

Endlich werden die Querschnittssummen aus den von mir gefundenen Werthen der Reibungscoëfficienten gerechnet und

mit den aus den Diffusionscoëfficienten gerechneten verglichen. Es stellt sich so eine viel grössere Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werthen her, als durch Benützung der von anderen Beobachtern gefundenen, im Allgemeinen grösseren Werthen der Coëfficienten der inneren Reibung.

Diese Querschnittssummen werden auch unter der Voraussetzung berechnet, dass die Moleküle von CO_2 und N_2O vollkommen gleichartig seien, und auch auf diesem Wege werden für die fragliche Grösse Zahlen gefunden, nach denen sich die Gase in dieselbe Reihe ordnen, wie bezüglich der aus den Reibungscoëfficienten gerechneten Zahlen.

Ich glaube an dieser Stelle noch anführen zu sollen, welche Einflüsse die Werthe des Diffusionscoëfficienten, welche aus verschieden langen Versuchszeiten gewonnen sind, verändern können.

Wegen der, bei verschiedenen Methoden erzielten Übereinstimmung in den Abweichungen, glaube ich zunächst ausschliessen zu müssen, dass es sich hier um Versuchsfehler handele. Es scheint mir vielmehr, dass in der Trennungsfläche oder doch zunächst derselben, der Diffusionsvorgang eine Verzögerung erfährt, welcher die Differentialgleichung keine Rechnung trägt. Aus den tieferen Schichten des Gases, wo eine solche Verzögerung nicht stattfindet, tritt dann mehr Gas nach oben gegen die ursprüngliche Trennungsfläche hin, als den theoretischen Voraussetzungen entspricht. In den unteren Partien wird weniger, in den oberen mehr des ursprünglich vorhandenen Gases anwesend sein und bei gesondertem Auffangen des Inhaltes der beiden Röhrenhälfte, wie es mit dem Apparate V bei Versuchen nach der Stefan'schen Methode geschah, der Diffusionscoëfficient demgemäss grösser, beziehungsweise kleiner gefunden.

Dieser thatsächlich stattfindende Vorgang kann auf mehrfache Weise zu Stande kommen.

Es kann eine Veränderlichkeit des Diffusionscoëfficienten in der Natur des Diffusionsvorganges begründet sein. Die dynamische Gastheorie müsste dann ohne besondere Annahmen über die Eigenschaften der Moleküle diese Veränderlichkeit erkennen lassen. Die angenäherte Rechnung von O. E. Mayer hat in dieser Beziehung zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Die exacteren Rechnungen von Boltzmann[1] gestalten sich so verwickelt und weitläufig, dass auf diesem Wege nur schwer ein Erfolg zu erringen sein wird.

Die besonderen Eigenschaften der Moleküle, welche die kleinen Abweichungen der Ausdehnungscoëfficienten der Gase voneinander bedingen, welche auf die Abhängigkeit ihrer Reibungs- und Diffusionscoëfficienten von der Temperatur Einfluss nehmen, und welche im Allgemeinen einer nicht verschwindenden inneren Arbeit entsprechen, können auch in dem Diffusionsvorgange zur Geltung kommen und denselben gerade dort verzögern, wo er am schnellsten vor sich zu gehen strebt, d. i. an der Stelle der grössten Dichtigkeitsgefälle. Ich war immer geneigt, diesem Umstande die von mir beobachteten Abweichungen zuzuschreiben.

Es ist indessen möglich, dass die Differentialgleichung für den Diffusionsvorgang an den Stellen des unendlichen Dichtigkeitsgefälles, d. i. gerade in der anfänglichen Trennungsfläche ihre Giltigkeit verliert und weitaus weniger Moleküle durch die Trennungsfläche treten als dem grossen Dichtigkeitsgefälle, entspricht, und dass diesem Umstande allein die von mir beobachteten Abweichungen zuzuschreiben sind.

Die Berechnung der Versuche über Diffusion von Gasgemischen.

Die Diffusion findet nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode statt. Die Länge des ganzen Apparates ist 2l.

1. Ein Gas *B* diffundirt in das Gemisch zweier Gase *A* und *B*, welches β Procente des Gases *A* enthält.

Die Bedingungsgleichungen zur Integration der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{dt} = k \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

sind für diesen Fall für $t = 0$:

$$\rho = \beta a \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = l$$
$$\rho = 0 \quad \text{von } x = l \text{ bis } x = 2l$$

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXVI, S. 63, und Bd. LXXXVIII, S. 836.

und für alle Zeiten:

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{und für } x = l$$

Setzt man:

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{2} e^{-kt\left(\frac{n\pi}{2l}\right)} \cos \frac{n\pi x}{2l}$$

$$\sum = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-kt\left(\frac{n\pi}{2l}\right)} \sin \frac{2n\pi}{2}$$

so werden:

$$\rho_A = \frac{\beta a}{2} + \frac{2\beta a}{\pi} S$$

$$u_A = \frac{\beta}{2} + \frac{4\beta}{\pi^2} \sum \qquad o_A = \frac{\beta}{2} - \frac{4\beta}{\pi^2} \sum$$

$$\frac{u - o}{u + o} = \frac{8}{\pi^2} \sum$$

Mit Zugrundelegung des Gases *A* rechnet man hier gerade so, als ob kein Gemisch vorhanden wäre, denn die Werthe $\frac{8}{\pi^2}\sum$ sind in der Tabelle des LXXXI. Bd. d. Sitzber., S. 1113 berechnet.

2. Ist das Gas *B* durch das Gas *A* verunreinigt, enthält es zum Beispiele γ Procente dieses Gases, dann ist:

$$\rho_A = \frac{\beta - \gamma}{2} a - \frac{2(\beta - \gamma)a}{\pi} S + \gamma a$$

$$u_A = \frac{\beta - \gamma}{2} + \frac{4(\beta - \gamma)}{\pi^2} \sum + \gamma \qquad o_A = \frac{\beta - \gamma}{2} - \frac{4(\beta - \gamma)}{\pi^2} \sum + \gamma$$

$$\frac{o - u}{o + u - 2\gamma} = \frac{8}{\pi^2} \sum$$

In diesem Falle ist aus den, durch die Analysen bestimmten Gasmengen, der in vorstehender Gleichung links befindliche Quotient zu bilden und hiezu sind die entsprechenden Werthe von *kt* aus der Tabelle zu entnehmen.

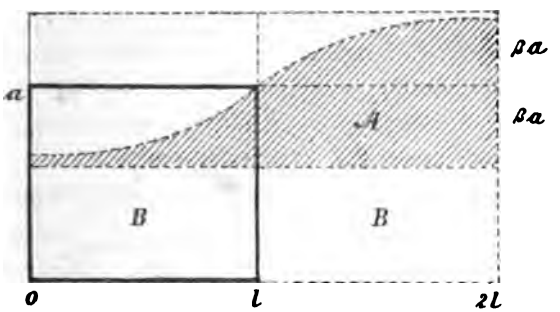
Die Diffusion findet nach der Stefan'schen Methode statt. Die Länge des Apparates heisst l.

3. Ein Gemenge zweier Gase *A* und *B*, welches β Procente von *A* enthält, streicht über ein offenes Rohr, welches das Gas *B* enthält.

Zur Berechnung dieses Versuches denkt man sich an das obere offene Rohr des Apparates ein zweites, gleich langes angesetzt, welches das Gasgemisch *A*, *B* enthält. Die Diffusion geht dann so vor sich, dass in der Trennungsfläche der Röhren die Dichte des Gases *A* stets βa bleibt.

Stellt der ausgezogene Theil der Fig. 1 den Diffusionscylinder vor, so gibt der punktirte Theil alles dasjenige, was

Fig. 1.



zum Diffusionscylinder hinzugefügt werden muss, um die Rechnung führen zu können.

Der schraffirte Theil stellt die Menge des Gases *A* dar, welche in den Diffusionscylinder eindringt.

Es ist also statt β 2β zu setzen und schliesslich β abzuziehen.

Ist durch die Analyse die Menge des Gases *A* bestimmt, so ist:

$$Q_A = \beta - \frac{8\beta}{\pi^2}\sum \qquad \frac{\beta - Q_A}{\beta} = \frac{8}{\pi^2}\sum$$

und zur Berechnung von *kt* ist der Quotient $\frac{\beta - Q_A}{\beta}$ zu bilden.

Wäre durch die Analyse das Gas B bestimmt worden, dann ist:

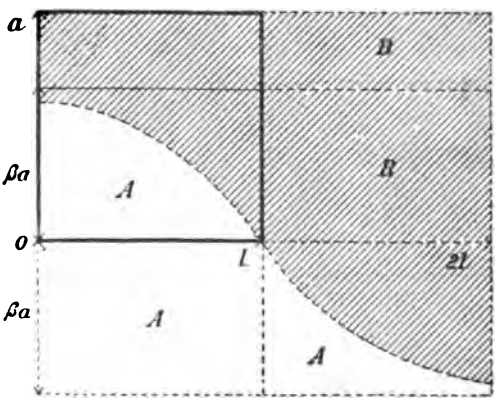
$$Q_B = \frac{8\beta}{\pi^2} \sum + 1 - \beta$$

Die Berechnung von kt ist leicht auszuführen.

4. Das Gas B diffundirt in ein Gemenge A B, welches β Procente von A enthält.

Die Diffusion geht hier so, wie in einem beiderseits geschlossenen Apparate, von der doppelten Länge vor sich, wenn statt der Dichte βa des Gases A, jene $2\beta a$ vorausgesetzt wird. Von der so gerechneten Menge des Gases A muss dann wieder

Fig. 2.



βa abgezogen werden, um auf den einerseits offenen Apparat überzugehen. Aus der nebenstehenden Fig. 2, worin der Diffusionsapparat durch die ausgezogenen Linien, die Ergänzungen durch punktirte Linien dargestellt sind, ist dies sofort zu erkennen.

Zur Berechnung von kt, mit Hilfe der Tabellen, dient die Formel:

$$\frac{Q_A}{\beta} = \frac{8}{\pi^2} \sum$$

Die Versuche.

Apparat V, Stefan'sche Methode.

Diffusion von Luft im Gemische von Kohlensäure und Luft.

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie dies in der Abhandlung III[1] beschrieben wurde.

Die Analysen bestanden hier in der Bestimmung der Kohlensäure durch Absorption mittelst 7% Natronlauge in langen Absorptionsröhren. Selbstverständlich ist die nothwendige Meniskencorrection an den Ablesungen angebracht. Es wurde der ganze Inhalt einer Hälfte des Apparates in einer Absorptionsröhre aufgefangen.

Zum Vergleiche sind auch Versuche mit möglichst reiner Kohlensäure angestellt. Der Verunreinigung derselben ist genau in der gleichen Weise Rechnung getragen, als ob es sich um ein Gasgemisch gehandelt hätte, d. h. enthält die Kohlensäure β Procente Luft, so ist statt der durch die Analysen bestimmten Kohlensäuremenge Q die Grösse Q/β zur Bestimmung von kt benützt worden.

Da unterhalb des Diffusionshahnes ein schädlicher Raum vorhanden ist, sind alle Versuchsresultate wegen dessen Einflusses corrigirt.

Wird der Gesammtinhalt des Apparates aufgefangen, dann ist zum Logarithmus des durch die Analyse gefundenen Kohlensäuregehaltes 0·00037 zu addiren. Wird aber der Inhalt der oberen Hälfte für sich aufgefangen, dann ist zu der, durch die Analyse gefundenen Kohlensäuremenge 0·00116 zu addiren.

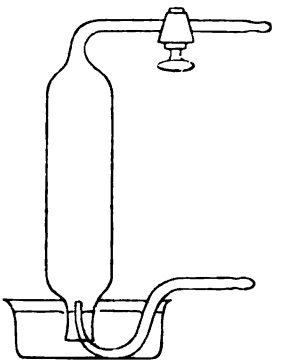
Zum Auffangen des Gemisches von Luft und Kohlensäure, welches aus einem mit Wasser gefüllten Gasometer entnommen wurde, nachdem dasselbe den Apparat durchströmt und gefüllt hatte, dienten Glasgefässe von der nachstehenden Anordnung (Fig. 3). Dieselben erwiesen sich zum Umleeren der aufgefangenen Gase in die Absorptionsröhren sehr praktisch.

---

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXVII, S. 227.

Es folgt nun die Anführung der Versuchsresultate. Dabei sind: Q, Q_0 und Q_u die Kohlensäuremengen im ganzen Apparate, in der oberen oder unteren Hälfte. Q_0 und Q_u werden aus dem durch die Analysen gefundenen Procentgehalte durch Division mit 2 abgeleitet. Q corr. bedeutet die Correction wegen des schädlichen Raumes; Q/β die oben bezeichnete Umrechnung wegen des Procentgehaltes β der Kohlensäure an Luft.

Fig. 3.



kt wird dem Q entsprechend aus den Tabellen entnommen.[1] Die so gefundenen Zahlen sind durch die Zeit t in Stunden zu dividiren und mit 4 zu multipliciren, um dieselben auf den vorliegenden Apparat umzurechnen. Für Versuche von 130 Min. Dauer ist zum log kt 0·26627 zu addiren, um k daraus zu berechnen.

Der so gefundene Werth von k wird mit $\frac{b}{76}$ multiplicirt, worin b der Barometerstand ist, unter welchem das Gas in den Apparat gefüllt wurde.

Um auf Null-Grade zu reduciren, wird weiter durch $(1+\alpha t)^2$ dividirt.

Versuch Nr. 201, 13. Februar 1883, 130 Minuten, 747·5^{mm}, 8·5° C., 3·2 Liter Luft strömen per Stunde durch den Diffusionshahn.

Kohlensäure	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0{\cdot}99661$	$CO_2 = 0{\cdot}77576$	$CO_2 = 0{\cdot}33743$
Luft $= 0{\cdot}00339$	$CO_2/\beta = 0{\cdot}77842$	$CO_2/\beta = 0{\cdot}33857$
	$Qu = 0{\cdot}38921$	$Q_0 = 0{\cdot}16929$
		Q corr. $= 0{\cdot}16974$
	$kt = 0{\cdot}029024$	$kt = 0{\cdot}028042$
	$k = 0{\cdot}053584$	$k = 0{\cdot}051770$
	$k_{76} = 0{\cdot}052702$	$k_{76} = 0{\cdot}050919$
	$k_0 = 0{\cdot}049571$	$k_0 = 0{\cdot}047895$

Im Mittel ist $k_0 = 0{\cdot}048788$.

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXI, S. 1113 und Bd. LXXXVII, S. 228.

Versuch Nr. 203, 20. Februar, 130 Minuten, 749·9^{mm}, 7·7° C., 3·0 *l/h*.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
0·48975	$CO_2 = 0·38125$	$CO_2 = 0·16449$
0·48926	$Q/\beta = 0·38945$	Q/k corr. $= 0·16849$
$CO_2 = 0·48941$	$kt = 0·028977$	$kt = 0·28500$
Luft $= 0·51059$	$k_0 = 0·049940$	$k_0 = 0·049108$

Im Mittel $k_0 = 0·49524$.

Versuch Nr. 204, 21. Februar, 130 Minuten, 756·2^{mm}, 8·1° C., 3·6 *l/h*.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
0·51658	$CO_2 = 0·40245$	$CO_2 = 0·17487$
0·51581	$Q/\beta = 0·38932$	Q/β corr. $= 0·16983$
$CO_2 = 0·51620$	$kt = 0·029000$	$kt = 0·028009$
Luft $= 0·48380$	$k_0 = 0·050247$	$k_0 = 0·048531$

Im Mittel $k_0 = 0·049389$.

Versuch Nr. 205, 22. Februar, 130 Minuten, 754·2^{mm}, 9·6° C., 2.1 *l/h*.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
0·49599	$CO_2 = 0·38804$	$CO_2 = 0·16677$
0·49730	$Q/\beta = 0·39066$	Q/β corr. $= 0·16834$
$CO_2 = 0·49665$	$kt = 0·028729$	$kt = 0·028543$
Luft $= 0·50335$	$k_0 = 0·049121$	$k_0 = 0·048804$

Im Mittel $k_0 = 0·048963$,

Versuch Nr. 206, 23. Februar, 130 Minuten, 756·0^{mm}, 8·9° C., 4 *l/h*.

Kohlensäure	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0·99661$	$CO_2 = 0·77966$	$CO_2 = 0·33627$
Luft $= 0·00339$	$Q/\beta = 0·39116$	Q/β corr. $= 0·16917$
	$kt = 0·028626$	$kt = 0·028246$
	$k_0 = 0·049308$	$k_0 = 0·048650$

Im Mittel $k_0 = 0·048979$.

Versuch Nr. 207, 23. Februar, 130 Minuten, 755·3^{mm}, 8·7° C., 3.5 *l/h*.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0{\cdot}54125$	$CO_2 = 0{\cdot}42195$	$0{\cdot}18209$
Luft $= 0{\cdot}45875$	$Q/\beta = 0{\cdot}38980$	Q/β corr. $= 0{\cdot}16905$
	$kt = 0{\cdot}028904$	$kt = 0{\cdot}028284$
	$k_0 = 0{\cdot}049810$	$k_0 = 0{\cdot}048750$

Im Mittel $k_0 = 0{\cdot}049280$.

Versuch Nr. 208, 24. Februar, 130 Minuten, 754·9^{mm}, 8·6° C., 3·5 *l/h*.

Kohlensäure	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0{\cdot}99905$	$CO_2 = 0{\cdot}77956$	$CO_2 = 0{\cdot}33918$
Luft $= 0{\cdot}00095$	$Q/\beta = 0{\cdot}39015$	$Q/\beta = 0{\cdot}17021$
	$kt = 0{\cdot}028628$	$kt = 0{\cdot}027876$
	$k_0 = 0{\cdot}049343$	$k_0 = 0{\cdot}0480481$

Im Mittel $k_0 = 0{\cdot}048696$.

Die nunmehr folgenden Versuche dauern durch 50 Minuten.

Zu dem log des aus den Tabellen gewonnenen Werthes von *kt* ist jetzt der log von:

$$\frac{60}{50} \cdot 4 = 0{\cdot}68164$$

zu addiren.

Versuch Nr. 212, 1. März, 50 Minuten, 745·5^{mm}, 8·9° C., 3·2 *l/h*.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$0{\cdot}51277$	$CO_2 = 0{\cdot}48873$	$CO_2 = 0{\cdot}25515$
$0{\cdot}51267$	$Q/\beta = 0{\cdot}47660$	Q/β corr. $= 0{\cdot}24951$
$CO_2 = 0{\cdot}51272$	$kt = 0{\cdot}011328$	$kt = 0{\cdot}010904$
Luft $= 0{\cdot}48728$	$k_0 = 0{\cdot}049795$	$k_0 = 0{\cdot}048156$

Im Mittel $k_0 = 0{\cdot}048976$.

Versuch Nr. 213, 2. März, 51 Minuten, 750·8^{mm}, 9·0° C., 3·2 *l/h*.

Kohlensäure	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0·99662$	$CO_2 = 0·94954$	$CO_2 = 0·49565$
Luft $= 0·00338$	$Q/\beta = 0·47639$	Q/β corr. $= 0·24934$
	$kt = 0·011376$	$kt = 0·010902$
	$k_0 = 0·049570$	$k_0 = 0·047503$

Im Mittel $k_0 = 0·048544$.

Versuch Nr. 215, 3. März, 50 Minuten, 759·1^{mm}, 8·6° C., 3·2 *l/h*.

Gasgemisch	Unrere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0·50297$	$CO_2 = 0·48103$	$CO_2 = 0·25240$
Luft $= 0·49703$	$Q/\beta = 0·47820$	Q/β corr. $= 0·25158$
	$kt = 0·010957$	$kt = 0·010655$
	$k_0 = 0·049374$	$k_0 = 0·048015$

Im Mittel $k_0 = 0·048695$.

Versuch Nr. 217, 5. März, 50 Minuten, 753·0^{mm}, 8·3° C, 3·2 *l/h*.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0·52432$	$CO_2 = 0·50102$	$CO_2 = 0·26301$
Luft $= 0·47568$	$Q/\beta = 0·47778$	Q/β corr. $= 0·25148$
	$kt = 0·011054$	$kt = 0·010667$
	$k_0 = 0·049520$	$k_0 = 0·047780$

Im Mittel $k_0 = 0·048650$.

Versuch Nr. 218, 5. März, 50 Minuten, 751·8^{mm}, 8·6° C.

Kohlensäure	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0·99685$	$CO_2 = 0·95239$	$CO_2 = 0·49950$
Luft $= 0·00315$	$Q/\beta = 0·47769$	Q/β corr. $= 0·25116$
	$kt = 0·011075$	$kt = 0·010705$
	$k_0 = 0·049426$	$k_0 = 0·047774$

Im Mittel $k_0 = 0·048600$.

Versuch Nr. 219, 6. März, 51 Minuten, 731·2^{mm}, 8·3° C.

Gasgemisch	Untere Hälfte	Obere Hälfte
$CO_2 = 0{\cdot}52514$	$CO_2 = 0{\cdot}49969$	$CO_2 = 0{\cdot}25643$
Luft $= 0{\cdot}47486$	$Q/\beta = 0{\cdot}47577$	Q/β corr. $= 0{\cdot}24481$
	$kt = 0\ 011520$	$kt = 0{\cdot}011482$
	$k_0 = 0{\cdot}049128$	$k_0 = 0{\cdot}048966$

Im Mittel $k_0 = 0{\cdot}049057$.

Versuch Nr. 220, 7. März, 50 Minuten, 731·4^{mm}, 8·0° C.

Gasgemisch	Gesammtinhalt	
$CO_2 = 0{\cdot}50352$	$0{\cdot}36433$	$kt = 0{\cdot}011296$
Luft $= 0{\cdot}49648$	$0{\cdot}36291$	$k_0 = 0{\cdot}049256$
	$CO_2 = 0{\cdot}36362$	

Q/β corr. $= 0{\cdot}72309$.

Es ergibt sich hiernach folgende Zusammenstellung der Versuchsresultate:

130 Minuten Versuchsdauer.

Kohlensäure — Luft.

Nr. d. Versuchs	Untere Hälfte	Obere Hälfte	Mittel
201	0·04957	0·04790	0·04879
206	0·04931	0·04865	0·04898
208	0·04934	0·04805	0·04870
Im Mittel	0·04941	0·04820	0·04882

$^1/_2CO_2 + {}^1/_2$ Luft — Luft.

203	0·04994	0·04911	0·04952
204	0·05025	0·04853	0·04940
205	0·04912	0·04880	6·04896
207	0·04981	0·04875	0·04928
Im Mittel	0·04978	0·04880	0·04929

50 oder 51 Minuten Versuchsdauer.

Kohlensäure — Luft.

213	0·04957	0·04750	0·04854
218	0·04943	0·04777	0·04860
Im Mittel	0·04950	0·04764	0·04857

$^1/_2$ CO_2 + $^1/_2$ Luft — Luft.

Nr. d. Versuchs	Untere Hälfte	Obere Hälfte	Mittel
212	0·04980	0·04816	0·04898
215	0·04937	0·04802	0·04870
217	0·04952	0·04778	0·04865
219	0·04913	0·04897	0·04906
220 [1]			0·04926
Im Mittel	0·04945	0·04823	0·04885

Den Versuch CO_2—$^1/_2 CO_2$ + $^1/_2$ Luft konnte ich nicht ausführen. Das Herstellen einer Mischung zweier Gase in so grosser Quantität als hier nöthig ist und das Erhalten der Zusammensetzung lässt sich ohne Anwendung sehr beträchtlicher Quecksilbermengen ca. 6—7 Liter nicht gut ausführen. Ich musste daher leider von diesem Versuche abstehen.

Apparat V, Stefan'sche Methode.

Diffusion von Luft in Sauerstoff.

Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, ob bei der Diffusion von Luft in Sauerstoff die beiden Hälften des Apparates auch verschiedene Werthe des Diffusionscoëfficienten liefern.

Es wird bei diesen Versuchen vorausgesetzt, dass der Stickstoffgehalt der Luft $\beta = 0{\cdot}7904\%$ sei. Ist Q_A der im Apparate gefundene Stickstoffgehalt, so ist $\frac{\beta - Q_A}{\beta}$ zu bilden und zu diesem Werthe das entsprechende kt aus den Tabellen zu entnehmen.

Versuch Nr. 224, 30. März 1884, 40 Minuten 741·8^{mm}, 13·4° C.

Dieser Versuch diente zur Orientirung, ob der Apparat, nachdem er fast ein Jahr unbenützt gestanden und jetzt frisch zusammengestellt war, noch in gutem Zustande sei.

Der Gesammtinhalt des Apparates wird aufgefangen und enthält:

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}77864 \\ 0{\cdot}77852 \\ \hline O = 0{\cdot}77858. \end{array}$$

[1] Versuch 220 ist zur Bildung des Mittelwerthes nicht verwendet.

Der so ermittelte Sauerstoffgehalt ist wegen des schädlichen Raumes unterhalb des Diffusionshahnes zu corrigiren. Derselbe beträgt 0·154 cm³ und enthält blos 0·154. 0·21 = 0·032 cm³ O, der Inhalt einer Hälfte des Diffusionsapparates ist 57·486 cm, daher ist der so ermittelte Procentgehalt zu multipliciren mit $\frac{57518}{57486}$ (log = 0·00024) oder $\frac{115004}{114972}$ (log = 0·00011), je nachdem der Sauerstoffgehalt der oberen Hälfte oder des ganzen Apparates bestimmt wurde.

Der hienach corrigirte Sauerstoffgehalt beträgt:

$$O = 0{\cdot}77878$$
$$N = 0{\cdot}22122 = Q_A,$$

der Quotient:

$$\frac{\beta - Q_A}{\beta} = 0{\cdot}72014.$$

Das zugehörige[1] $kt = 0{\cdot}011537$ wird durch Multiplication mit 4 wegen der Länge des Apparates umgerechnet, welche die doppelte derjenigen beträgt, für welchen die Tabellen gerechnet sind. Nach der Division durch $\frac{40}{60}$ und durch $(1+\alpha t)^{1{\cdot}75}$ und der Reduction auf den Normalbarometerstand ergibt sich:

$$k_0 = 0{\cdot}06213.$$

Versuch Nr. 225, 31. März, 80 Minuten, 741·8^{mm}, 14·7° C.

Sauerstoffgehalt:

Untere Hälfte	Obere Hälfte	Untere Hälfte	Obere Hälfte
0·85752	0·50214	$\frac{\beta - N}{\beta} = 0{\cdot}82043$	0·37060
0·85860	0·50239		$Q_0 = 0{\cdot}18530$
$O = 0{\cdot}85806$	$O = 0{\cdot}50226$	Q_u[2] $= 0{\cdot}41022$	0·023075
	O corr. $= 0{\cdot}50253$	$kt = 0{\cdot}024830$	0·069225
$N = 0{\cdot}14194$	0·49747	$k = 0{\cdot}074490$	$k_0 = 0{\cdot}061649$
		$k_0 = 0{\cdot}066334$	

Im Mittel $k_0 = 0{\cdot}06399$.

---

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXV, S. 158, Tabelle.

[2] Ebend. Bd. LXXXVII, S. 228, Tabelle.

Versuch Nr. 226, 2. April, 80 Minuten, 742·1^{mm}, 14·2° C.

Sauerstoffgehalt:

Untere Hälfte	Obere Hälfte	Untere Hälfte	Obere Hälfte
0·86132	0·50178	$\frac{\beta-N}{N} = 0·82520$	0·36919
0·86238	0·50049		$Q_0 = 0·18459$
$O = \overline{0·86185}$	$O = \overline{0·50113}$	$Q_u = 0·41260$	$kt = 0·023279$
	O corr. $= 0·50141$	$kt = 0·024331$	$k_0 = 0·062407$
$N = 0·13815$	$N = 0·49859$	$k_0 = 0·065227$	
	Im Mittel $k_0 = 0·063817$.		

Die untere Hälfte des Apparates gibt in beiden Versuchen einen beträchtlich grösseren Werth des Diffusionscoëfficienten, wie die obere Hälfte.

Die beiden Mittelwerthe:

$$k_0 = 0·06399$$
$$k_0 = 0·06382$$
$$\text{Im Mittel: } k_0 = 0·06391$$

stimmten sehr gut mit den Werthen überein, welche mit dem Apparate I nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode [1] bestimmt wurden. Dieselben sind:

Sauerstoff-Luft ..... $k_0 = 0·064079$
Sauerstoff-Stickstoff .... $k_0 = 0·064352$.

Apparat V, Maxwell-Loschmidt'sche Methode.

Der Apparat V kann auch nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode gebraucht werden, wenn die enge Bohrung des Diffusionshahnes nach dem Füllen der oberen Hälfte des Apparates mit Gas, welches durch die Längenbohrung des Hahnes und ein seitliches Röhrchen des Hahngehäuses durchgeleitet wurde, mit Quecksilber gefüllt und der Hahn dann um 90° herumgedreht wird. Derselbe schliesst dann die obere Hälfte des Apparates ab und gestattet durch eine weitere Drehung um 90°, nach dem Ende des Versuches die obere Hälfte durch die enge Bohrung zu entleeren.

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXV, S. 756.

Zunächst wurde der Apparat nach dieser Methode benützt, um die Diffusion von Gemischen von Luft und Kohlensäure zu untersuchen.

Diffusion von Luft in $^1/_2CO_2 + {}^1/_2$Luft.

Die Zusammensetzung des Gemisches ist hier nicht nöthig zu kennen. Es sind durch die Analyse blos die Gehalte u und o an Kohlensäure in den beiden Hälften des Apparates zu bestimmen.

Die kt, welche aus den Tabellen genommen werden, sind ohne Umrechnung zur Bestimmung von k zu benützen.

Eine Correction wegen des schädlichen Raumes zwischen Diffusionsbahn und dem oberen Ende des Rohres braucht hier nicht angebracht zu werden.

Versuch Nr. 227, 4. April, 1 Stunde, 739·6^{mm}, 14·0° C.

Gasgemisch

58·295	$u = 0{\cdot}40661$	$kt = 0{\cdot}054803$
58·424	$o = 0{\cdot}17662$	$k_0 = 0{\cdot}048190$
$CO_2 = 58{\cdot}359$	$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}39433$	
Luft $= 41{\cdot}641$		

Versuch Nr. 228, 4. April, 1 Stunde, 738·7^{mm}, 15·1° C.

Gasgemisch

$CO_2 = 0{\cdot}55569$	$u = 0{\cdot}38659$	$kt = 0{\cdot}055682$
Luft $= 0{\cdot}44431$	$o = 0{\cdot}17662$	$k_0 = 0{\cdot}048703$
	$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}38979$	

Versuch Nr. 229, 5. April, 1 Stunde, 741·6^{mm}, 14·0° C.

$u = 0{\cdot}37938$	$kt = 0{\cdot}054732$
o corr. $= 0{\cdot}16465$	$k_0 = 0{\cdot}048329$
$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}39470$	

Es wird sonach erhalten:

$$k_0 = 0{\cdot}048190$$
$$0{\cdot}048703$$
$$0{\cdot}048329$$
$$\text{Im Mittel } k_0 = 0{\cdot}048407$$

Diffusion von $^1/_2CO_2 + {}^1/_2$Luft in CO_2.

Bei diesen Versuchen wird die in den beiden Hälften des Apparates vorhandene Luft der Berechnung zu Grunde gelegt.

Die Analyse des angewandten Gasgemisches gibt, wie viel Luft überhaupt im Apparate anwesend sein kann. Die Differenz zwischen dem Procentgehalte des Gemenges an Luft und der Summe $o+u$ gibt die Verunreinigung γ der angewendeten Kohlensäure.

Der Berechnung der Versuche ist $\frac{o-u}{o+u-2\gamma}$ zu Grunde zu legen.

Versuch Nr. 230, 7. April, 1 Stunde, 740·5^{mm}, 14·4° C.

Gasgemisch

$CO_2 = 0{\cdot}54794$ $\quad o = 0{\cdot}31490$ $\quad kt = 0{\cdot}055332$

Luft $= 0{\cdot}45203$ $\quad u = 0{\cdot}13838$ $\quad k_0 = 0{\cdot}048652$

$o+u = 0{\cdot}45328$ $\quad \frac{o-u}{o+u-2\gamma} = 0{\cdot}39159$

$\gamma = 0{\cdot}00125$

Versuch Nr. 231, 8. April, 1 Stunde, 737·9^{mm}, 14·6° C.

Gasgemisch

$CO_2 = 0{\cdot}54393$ $\quad o = 0{\cdot}31617$ $\quad kt = 0{\cdot}056640$

Luft $= 0{\cdot}45607$ $\quad u = 0{\cdot}14042$ $\quad k_0 = 0{\cdot}049556$

$o+u = 0{\cdot}45659$ $\quad \frac{o-u}{o+u} = 0{\cdot}38490$

Die Analyse des CO_2 gibt hier:

$OO_2 = 0{\cdot}99933$

Luft $= 0{\cdot}00067$

Es wird $\gamma = 0$ genommen.

Versuch Nr. 232, 21. April, 1 Stunde, 737·4^{mm}, 13·6° C.

$CO_2 = 0{\cdot}54905$ $\quad o = 0{\cdot}31354$ $\quad kt = 0{\cdot}055562$

Luft $= 0{\cdot}45095$ $\quad u = 0{\cdot}13746$ $\quad k_0 = 0{\cdot}048918$

$o+u = 0{\cdot}45100$ $\quad \frac{o-u}{o+u} = 0{\cdot}39042$

Kohlensäure wird als rein angesehen.

Es wird sonach erhalten:

$$k_0 = 0{\cdot}048652$$
$$0{\cdot}049556$$
$$0{\cdot}048918$$
$$\text{Im Mittel } k_0 = \overline{0{\cdot}049042}$$

Leider sind die Resultate dieser Versuche dadurch unsicher, dass zur Berechnung derselben die Differenz o—u gebildet werden muss, welche durch zufällig entgegengesetzt liegende Fehler der ohnehin kleinen Zahlen für o und u erheblich verändert wird.

Weitere Versuche nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode mit dem Apparate V.

Kohlensäure—Kohlenoxyd.

Nr. 233, 12. Mai 1884, 1 Stunde, 746·9^{mm}, 18·8° C.

Das Kohlenoxyd wird aus Oxalsäure mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure entwickelt und die gleichzeitig auftretende Kohlensäure in zwei mit Kalilauge gefüllten langen Kugelröhren (jede 10 Kugeln) absorbirt und schliesslich durch Chlorcalcium getrocknet.

Durch die Analysen wird die Kohlensäure in den beiden Hälften des Apparates bestimmt. Es wird gefunden:

$o = 0{\cdot}30226$ $\quad kt = 0{\cdot}054976$

$u = 0{\cdot}69431$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}054040$

Die Analyse der angewendeten CO_2 gibt:

$CO_2 = 0{\cdot}99952$

Luft $= 9{\cdot}00048$ $\quad k_0 = 0{\cdot}047305 \frac{m^2}{h}$

$k_0 = 0{\cdot}131 \frac{cm^2}{sec}$

Kohlensäure—Sumpfgas.

Nr. 234, 14. Mai, 1 Stunde, 742·4^{mm}, 20·4° C.

Das Sumpfgas wurde nach der Sitzber. LXXXVII, S. 220 beschriebenen Methode entwickelt, mittelst Kugelröhren gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet. Es wurden von demselben zwei Analysen ausgeführt, um zu erfahren, ob dem Gase nicht etwa grössere Mengen Wasserstoff beigemischt seien. Es ergab sich:

	1. Analyse	2. Analyse	Summe
Angewendet	23·592	20·824	44·416
Contraction	47·300	41·655	88·955
Absorption.....	23·421	21·075	44·496

Hienach ist das angewandte Sumpfgas ziemlich rein.

Durch die Analysen wird der Kohlensäuregehalt der beiden Hälften des Apparates bestimmt.

$o = 0{\cdot}31750$ $\quad u-o = 0{\cdot}35579$ $\quad kt = 0{\cdot}061907$

$n = 0{\cdot}67329$ $\quad u+o = 0{\cdot}99079$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}060474$

$\frac{u-o}{0+u} = 0{\cdot}35909$ $\quad k_0 = 0{\cdot}052361$

Nr. 235, 17. Mai, 1 Stunde, 746·5^{mm}, 21·1° C.

$o = 0{\cdot}32130$ $\quad u-o = 0{\cdot}35560$ $\quad kt = 0.062513$

$u = 0{\cdot}67690$ $\quad u+o = 1{\cdot}99820$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}061403$

$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}35624$ $\quad k_0 = 0{\cdot}052914$

Nr. 236, 21. Mai, 1 Stunde, 750·5^{mm}, 22·3° C.

$o = 0{\cdot}32302$ $\quad u-o = 0{\cdot}35599$ $\quad kt = 0{\cdot}062717$

$u = 0{\cdot}67901$ $\quad u+o = 1{\cdot}00203$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}061914$

$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}35528$ $\quad k_0 = 0{\cdot}052940$

Nr. 239, 23. Mai, 10 Minuten, 754·4^{mm}, 21·8° C.

$0 = 0{\cdot}12991$ $\quad u-o = 0{\cdot}73705$ $\quad kt = 0{\cdot}010006$

$u = 0{\cdot}86691$ $\quad u+o = 0{\cdot}99687$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}059601$

$\frac{u-o}{0+u} = 0{\cdot}73936$ $\quad k_0 = 0{\cdot}051119$

Nr. 240, 23. Mai, 10 Minuten, 753·4mm, 22·4° C.

$o = 0{\cdot}13098$ $\quad u - o = 0{\cdot}73502$ $\quad kt = 0{\cdot}010185$

$u = 0{\cdot}86600$ $\quad u + o = 0{\cdot}99698$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}060579$

$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}73704$ $\quad k_0 = 0{\cdot}051746$

Es ergibt sich somit:

	10 Minuten	1 Stunde
$k_0 =$	0·051119	0·052361
	0·051746	0·052914
		0·052940

Im Mittel $k_0 = 0{\cdot}051433$, $\quad k_0 = 0{\cdot}052738 \frac{m^2}{h}$

$k_0 = 0{\cdot}147 \frac{cm^2}{sec}$

Kohlensäure—Äthylen.

Nr. 237, 21. Mai, 80 Minuten, 751·2mm, 22·3° C.

Durch die Analysen werden die Kohlensäuremengen o und u in den beiden Hälften des Apparates bestimmt.

$o = 0{\cdot}31237$ $\quad u - o = 0{\cdot}37892$ $\quad kt = 0{\cdot}058054$

$u = 0{\cdot}69129$ $\quad u + o = 1{\cdot}00366$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}043035$

$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}37780$ $\quad k_0 = 0{\cdot}036785$

Nr. 238, 23. Mai, 80 Minuten, 755·0mm, 21·5° C.

$= 0{\cdot}30850$ $\quad u - o = 0{\cdot}38363$ $\quad kt = 0{\cdot}056938$

$u = 0{\cdot}69213$ $\quad u + o = 1{\cdot}00063$ $\quad k_{76} = 0{\cdot}042423$

$\frac{u-o}{u+o} = 0{\cdot}38341$ $\quad k_0 = 0{\cdot}036458$

Es ergibt sich im Mittel $k_0 = 0{\cdot}036622\,m^2h^1$ $\quad 0{\cdot}102\,cm^2sec^1$.

Die Vergleichung der Versuchsresultate mit den Ergebnissen theoretischer Untersuchungen.

Die Formel von O. E. Mayer.

Die Möglichkeit, dass der Diffusionscoëfficient der Gase keine constante, sondern eine veränderliche Grösse sei, ist

zuerst von O. E. Mayer vermuthet worden und hat in einer Formel[1] Ausdruck gefunden, welche den Diffusionscoëfficienten vom Mischungsverhältnisse der Gase abhängig angibt.

Von V. Hausmanninger[2] sind die Versuche von K. Waitz[3], welche mit Luft—Kohlensäure unter Anwendung einer optischen Methode ausgeführt wurden, zu dem Zwecke einer Berechnung unterworfen worden, um die Mayer'sche Voraussetzung einer Prüfung zu unterziehen.

Eine Störung, welche beim Beginne der Waitz'schen Versuche jedesmal eingetreten ist, hat nicht gestattet, ein entscheidendes Resultat zu finden.

Ich habe nun versucht, die Mayer'sche Formel mit meinen Versuchen in Beziehung zu bringen, um Anhaltspunkte zur Auffindung einer etwaigen Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten von der procentischen Zusammensetzung zu gewinnen.

Ich gebe hier die Mayer'sche Formel in der Gestalt, wie sie zur Berechnung unmittelbar Verwendung finden kann.

Es sind:

D der Diffusionscoëfficient;

$\Omega_1\ \Omega_2$ die mittleren Molekulargeschwindigkeiten;

$L_1 L_2$ die mittleren Weglängen, abgeleitet aus den Zusammenstössen mit den gleichartigen Molekülen und den Molekülen des zweiten Gases;

$\sigma_1\ \sigma_2$ die Durchmesser der Wirkungssphären der Moleküle;

$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$;

$\frac{1}{4}\pi N\sigma_1^2 = Q_1$, $\frac{1}{4}\pi N\sigma_2^2 = Q_2$, $\frac{1}{4}\pi N\sigma_{12}^2 = Q_{12}$;

$Q_{12} = \frac{1}{4}[\sqrt{Q_1} + \sqrt{Q_2}]^2$ die Querschnittssummen der Moleküle in der Volumseinheit;

N die Anzahl der Moleküle in der Volumseinheit;

p_1 und p_2 die Procentgehalte;

$N_1 = p_1 N$. $N_2 = p_2 N$;

m_1 und m_2 die Molekulargewichte.

---

1 Die kinetische Theorie der Gase, S. 173, §. 82.

2 Diese Sitzber. Bd. LXXXVI, S. 1073.

3 Wiedemann, Ann. Bd. XVII, S. 201.

$$D = \frac{\pi}{8}(p_1 L_2 \Omega_2 + p_1 L_1 \Omega_1)$$

$$1 = 4\left[p_1 Q_1 \sqrt{2} + p_2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}} Q_{12}\right] L_1$$

$$1 = 4\left[p_1 Q_1 \sqrt{2} + p_1 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}} Q_{12}\right] L_2$$

Die Querschnittssummen Q_1 und Q_2 können aus dem Coëfficienten μ der inneren Reibung oder den daraus abgeleiteten mittleren Weglängen λ nach der Formel:

$$Q = \frac{\pi}{32\sqrt{2}} \frac{\rho\Omega}{\mu} = \frac{1}{4\sqrt{2}.\lambda}$$

berechnet werden, worin ρ die Masse in der Volumseinheit in Grammen bedeutet.

Nimmt man zur Berechnung von D die von O. E. Mayer gegebenen Zahlen:

	Ω	Q	Q_{12}	
H	169800	9500	H—CO_2.....	16730
Luft	44700	17700	Luft—CO_2....	21630
CO_2.	36100	26000		

so findet man nach der Mayer'schen Formel für D in cm^2, sec^{-1}:

Luft oder H p_1	D Luft—CO_2	D H—CO_2	CO_2 p_2
0·0	0·158	0·970	1·0
1	153	905	9
2	148	830	8
3	143	751	7
4	138	666	6
0·5	133	576	0·5
6	127	481	4
7	122	381	3
8	115	275	2
9	110	163	1
1·0	104	045	0·0

Die von mir bestimmten Werthe von D 0·135 und 0·532 treten nach der Mayer'schen Formel in der Nähe von 50% Kohlensäuregehalt auf.

Der berechnete Werth von D ergibt sich erheblich kleiner, wenn statt der von O. E. Mayer angegebenen Q die später anzuführenden Werthe dieser letzteren Grösse zur Berechnung verwendet werden.

Wie aus den vorstehend berechneten Zahlen hervorgeht, ist nach O. E. Mayer nahezu: $k = k_0 + \varkappa p_2$.

Zur näheren Erläuterung der Bedeutung dieser Annahme soll ein Diffusionsrohr betrachtet werden, welches an beiden Enden mit Diffusionshähnen versehen und in der Mitte durch einen Hahn getheilt ist. (Der vorbesprochene Apparat V könnte zum Beispiel durch Anbringung eines Diffusionshahnes an seinem unteren Ende in dieser Weise umgestaltet werden.) Die untere Hälfte dieses Rohres sei mit Kohlensäure, die obere mit Wasserstoff gefüllt worden; durch den oberen Diffusionshahn streicht Wasserstoff, durch den unteren Kohlensäure.

Nach dem gleichzeitigen Öffnen aller drei Hähne würde die Diffusion beginnen, und wenn es möglich wäre, diesen Vorgang bei der vorliegenden Anordnung ohne Störung längere Zeit zu erhalten, würde ein Beharrungszustand in der Diffusion eintreten. Bei constantem Diffusionscoëfficienten würde dann der Procentgehalt an Kohlensäure vom oberen Ende des Apparates gegen das untere nach dem Gesetze einer geraden Linie $p = p_0 \frac{x}{l}$ sich anordnen.

Vom Beginne der Diffusion und während des ganzen Diffusionsvorganges würden im Diffusionsrohre stets 50% Kohlensäure und 50% Wasserstoff vorhanden sein.

Ist aber der Diffusionscoëfficient nach dem Gesetze $k = k_0 + \varkappa p_2$ veränderlich, dann ist zu setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial p}{\partial x}\right)$$

und es wird nach eingetretenem Beharrungszustand der Procentgehalt der Kohlensäure durch das Stück einer Parabel:

$$p^2 + \frac{2k_0}{\varkappa} p = \frac{2k_m}{\varkappa} \frac{x}{l}$$

gegeben sein, in deren Gleichung $k_m = \frac{k_1 + k_0}{2}$ der mittlere Werth des Diffusionscoëfficienten ist und deren Scheitelcoordinaten sind:

$$\pi = -\frac{k_0}{\varkappa} \qquad \xi = -\tfrac{1}{2} \frac{k_0}{\varkappa} \frac{l}{k_m}$$

Der Procentgehalt an Kohlensäure des Diffusionsrohrinhaltes würde dann vom Beginne der Diffusion bis zum Eintritte des Beharrungszustandes von 50% auf 72·1% ansteigen und jener an Wasserstoff von 50% auf 27·9% absinken. Trotzdem würde von beiden Gasen die gleiche Menge $\frac{qk_m}{l}$ durch das Rohr hindurchtreten. (q = Querschnitt, l = Länge des Diffusionsrohres.)

Während unter Voraussetzung eines constanten Diffusionscoëfficienten, gleichgiltig ob nach der eben angezeigten oder nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode vorgegangen wird, $p = 0{\cdot}50$ stets bei $x = \frac{l}{2}$ stattfindet und die Vorgänge in den beiden Hälften des Apparates die umgekehrten Spiegelbilder von einander sind, tritt bei veränderlichem k eine unsymmetrische Anordnung ein, so dass $p = 0{\cdot}50$ bis zu einem Werthe $x < \frac{l}{2}$ d. i. näher gegen das obere Ende vorrückt.

Die Formeln zur Berechnung der Versuche nach der Stefan'schen Methode sind unter Voraussetzung der oben erwähnten Symmetrie gewonnen[1] und geben eine nur um 2% grössere Zahl wie die Versuche nach der Maxwell-Loschmidt'schen Methode. Bei einer Veränderlichkeit des Werthes von k von 0·104—0·158 könnte eine solche Übereinstimmung wohl kaum stattfinden.

---

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXI, S. 1115 und Bd. LXXXV, S. 156, sowie diese Abhandlung: „Berechnung der Versuche über die Diffusion der Gasgemische".

Bei den Versuchen nach der abgeänderten Stefan'schen Methode, welche ich mit H—CO_2 ausführte[1], hatte die in der unteren Hälfte des Apparates V befindliche Kohlensäure durch das, die obere Hälfte des Apparates erfüllende Wasserstoffgas, in den Wasserstoffstrom zu diffundiren, welcher über das obere Ende des Rohres geleitet wurde. Die obere Hälfte des Apparates enthielt hiebei stets mehr als 75% Wasserstoff im Mittel. Es hätte daher eine erhebliche Verzögerung der Diffusion eintreten müssen, wenn der Diffusionscoëfficient H—CO_2 die nach O. E. Mayer bestehende Veränderlichkeit von 0·045—0·970 $cm^2 sec^{-1}$ zwischen 100 und 0% Wasserstoff aufweisen würde. Diese Versuche gaben aber fast genau die gleiche Zahl wie alle anderen mit H—CO_2 ausgeführten.

Die Versuche nach der Stefan'schen Methode[2] Luft in $^1/_2$Luft+$^1/_2CO_2$ hätten gleichfalls einen kleineren Werth des Diffusionscoëfficienten erwarten lassen, da der mittlere Kohlensäuregehalt stets unter 50% betrug. Diese Versuche gaben eher etwas grössere Werthe als die anderen Versuche Luft—CO_2.

Bei den Versuchen Luft—$^1/_2$Luft+$^1/_2CO_2$ und $^1/_2$Luft+$^1/_2CO_2$—CO_2 sind im Mittel im Apparate 25% oder 75% Kohlensäure enthalten. Nach der Mayer'schen Formel würden hienach Werthe des Diffusionscoëfficienten von 0·145 und 0·119 etwa, zu erwarten sein. Die aus den obigen zwei Versuchsreihen abgeleiteten Werthe des Diffusionscoëfficienten sollten um etwa 18% differiren, sind jedoch thatsächlich 0·1345 und 0·1362 $cm^2 sec^{-1}$ und weichen blos um 1·2% voneinander ab.

Eine Veränderlichkeit, wie dieselbe in der Mayer'schen Formel ausgesprochen ist, existirt daher in dieser Grössenordnung nicht; es scheint im Gegentheile, dass die Veränderlichkeit des Diffusionscoëfficienten, wenn dieselbe überhaupt stattfindet, innerhalb sehr enger Grenzen eingeschlossen ist.

Nebst den Ergebnissen der vorangeführten Versuche sprechen die Berechnung der Versuche von Wretschko und Benigar über die Diffusion von Gemischen dreier Gase, welche durch Stefan ausgeführt wurde, für die grosse Annäherung,

---

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXVII, S. 257.

[2] Diese Abhandlung S. 557 u. ff.

mit welcher die den Differentialgleichungen der Diffusion zu Grunde liegenden Voraussetzungen Giltigkeit haben.

Die Veränderlichkeit, welche K. Waitz bei seinen Versuchen über die Diffusion von Luft in Kohlensäure findet, ist, wie ich es schon bei früherer Gelegenheit erwähnte[1], fast ausschliesslich der durch Abheben des Deckels erzeugten Störung zuzuschreiben.

Die Annahme, dass der Diffusionscoëfficient der Gase als eine Constante angesehen werden dürfe, gewinnt nach diesen Auseinandersetzungen viel mehr Berechtigung, als die Voraussetzung einer, wenn auch nicht erheblichen Veränderlichkeit.

Die Querschnittssummen der Moleküle.

Ich habe bei einer früheren Gelegenheit darauf hingewiesen, dass die von Stefan für den Diffusionscoëfficienten aufgestellte Formel, wonach derselbe verkehrt proportional der Grösse $Q_{ij} = {}^1/_4 N_0 \pi s_{ij}^2$ und verkehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase ist, durch die Ergebnisse meiner Versuche bestätigt wird.

Ich hatte damals die mit Hilfe dieser Formel und der Diffusionscoëfficienten der Combinationen dreier Gase berechneten Werthe von Q mit denjenigen Werthen verglichen, welche O. E. Mayer in seiner kinetischen Theorie der Gase angibt.

Seither haben die kleinen Werthe des Reibungscoëfficienten der atmosphärischen Luft $\mu = 0{\cdot}000170$ und $0{\cdot}000167$, welche ich gefunden habe, durch eine erneuerte Bestimmung von H. Schneebeli mittelst der Transpirationsmethode eine sehr erfreuliche Bestätigung erfahren.[2]

Herbert Tomlinson[3] hat den Coëfficienten der inneren Reibung aus dem logarithmischen Decremente der Schwingungen eines leichten, an einem Drahte aufgehangenen Papiercylinders um seine geometrische Achse bestimmt und gefunden:

---

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXVII, S. 199.

[2] Archives des Sciences Physiques et naturelles, III sér., t. XIV, No. 9, Sept. 1885, Génève. La valeur absolue du Coëfficient de frottement de l'air.

[3] Nature XXXV, S. 165.

12·2° C. 0·00017708
13·1° C. 0·00017783,

was auf Nullgrade reducirt, etwas über 0·000171 gibt.

Herr Schneebeli hat bei Gelegenheit seiner vorerwähnten Veröffentlichung aufmerksam gemacht, dass bei allen Versuchen über innere Reibung, wo ausfliessendes Wasser Platz für das einströmende Gas macht, der durch das Manometer angezeigte Druck um die Spannung des Wasserdampfes vermindert werden muss, welcher den frei werdenden Raum erfüllt. Der von mir gefundene Werth $\mu = 0{\cdot}000167$ ist hienach um $1{\cdot}7\%$ seines Werthes zu vermehren und würde 0·0001705 zu setzen sein.

Mit diesem kleinen Werthe des Reibungscoëfficienten ergeben sich für die mittleren Weglängen kleinere und für die mittleren Querschnittssummen grössere Werthe, als sie O. E. Mayer anführt.

In der folgenden Zusammenstellung sind enthalten die mittleren Weglängen λ der in der ersten Rubrik bezeichneten Gase, wie dieselben aus den von mir gefundenen Werthen der Reibungscoëfficienten, nach der Formel:

$$\lambda = \frac{8\mu}{p\rho v_m}$$

berechnet sind; die hiemit gefundenen mittleren Querschnittssummen der Molekule in der Volumseinheit Q_μ; die von O. E. Mayer angegebenen Q'_μ; die von mir aus den Diffusionscoëfficienten der Combinationen CO_2—H—O nach der Stefan'schen Formel gerechneten Q_k und endlich die Werthe von Q'_k, welche unter der gleich zu rechtfertigenden Annahme von $Q'_k = 40800$ für Kohlensäure gerechnet sind.

	λ	Q_μ	Q'_μ	Q_k	Q'_k
H	0·0900146	12100	9500	14500	11200
O	079	22400	16700	25200	21300
Luft	074	23900	17700	26400	23100
CO	073	24200	18000	26300	25000
CH_4	056	31600	20800	29100	29600
CO_2	050	35400	26000	35800	40800
N_2O	049	36100	26000	35900	40800
C_2H_4	037	47800	30400	40400	43300

Vor Allem wünsche ich auf die, insbesondere bei den zweiatomigen Gasen immerhin beachtenswerthe Übereinstimmung in den Colonnen Q_μ Q_k Q'_k hinzuweisen.

Die Zahlen in der mit Q'_k überschriebenen Colonne sind unter der nahe zutreffenden Voraussetzung gewonnen, dass den dreiatomigen Molekülen CO_2 und N_2O nicht nur gleiches Molekulargewicht, sondern auch wahrscheinlich gleiche Reibungscoëfficienten und gleiches Verhalten bei der Diffusion zukommen, so dass für dieselben $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{12}$ und $Q_1 = Q_2 = Q_{12}$ gesetzt werden können. Nun ist[1] aus dem Diffusionscoëfficienten für Kohlensäure—Stickoxyd nach der Stefan'schen Formel:

$$\sqrt{Q_{12}} = 202, \quad Q_{12} = Q_1 = Q_2 = 40800 \text{ cm}^2$$

gefunden worden.

Ist der Diffusionscoëfficient eines Gases in Kohlensäure bekannt, so kann aus demselben mit Hilfe der Stefan'schen Formel:

$$Q_{12} = \frac{3\pi}{32} \frac{v\sqrt{m}}{k} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

worin v die mittlere Geschwindigkeit des Wasserstoffgases, m das Moleculargewicht dieses Gases bedeutet, das Q_{12} gerechnet werden.

Die Formel:

$$Q_2 = (2\sqrt{Q_{12}} - \sqrt{Q_1})^2$$

gestattet dann Q_2 zu finden, ohne dass man nöthig hätte, andere Combinationen des fraglichen Gases mit einem dritten Gase zu Hilfe zu nehmen.

Die verschiedenen Gase ordnen sich bezüglich der Werthe von Q'_k in dieselbe Reihe wie bezüglich Q_μ.

Unter der Voraussetzung, dass die Molekule der Kohlensäure und des Stickoxyduls einander vollständig gleich sind und ineinander diffundiren, verwandeln sich die Formeln von O. E. Mayer und Stefan in:

---

[1] Diese Sitzber. Bd. LXXXVII, S. 196.

$$D = \frac{\pi\Omega}{32\sqrt{2}\,Q_m} \qquad k = \frac{3\pi}{64\sqrt{2}}\,\frac{\Omega}{Q_s}$$

worin Ω die mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekülle bedeutet.

Nimmt man $k = D = 0{\cdot}092$ cm² sec^{-1}, d. i. der Werth des Diffusionscoëfficienten $CO_2 - N_2O$, so gibt die Mayer'sche Formel $Q_m = 27200$ die Stefan'sche Formel $Q_s = 49800$ cm² gegen $Q = 353000$ cm² (Obermayer) und $Q = 26000$ (Mayer) aus den Versuchen über innere Reibung.

Es ist nahe $Q_m = {}^2/_3 Q_s$.

Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von **Max Gröger.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Eine kürzlich von Carette[1] über denselben Gegenstand veröffentlichte Arbeit veranlasst mich, diese von mir[2] vor zwei Jahren angekündigte Untersuchung, obwohl dieselbe noch nicht abgeschlossen ist, schon jetzt zu publiciren, um mir die Weiterarbeit zu sichern.

Die zu den folgenden Versuchen benützte Palmitinsäure wurde durch Verseifen von Palmöl, Abscheidung der freien Säure aus der Seife und oftmaliges Umkrystallisiren derselben aus Alkohol dargestellt. Durch nochmalige Verseifung mit Kalilauge und Kochen der Seifenlösung wurde die geringe Menge des der Säure anhaftenden Palmitinsäureäthyläthers zerstört. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, mit kochendem Wasser gewaschene Säure war nach dem Erstarren rein weiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 62° C.

Die Kalilauge, welche zur Verseifung bei allen Versuchen verwendet wurde, enthielt 50 Grm. reines Ätzkali auf 100 CC. Wasser.

I. Einfluss der Menge und Verdünnung der Kaliumpermanganatlösung auf den Verlauf der Oxydation.

Um diesen Einfluss festzustellen, wurde je 1 Grm. Palmitinsäure mit 1 CC. Kalilauge verseift, die Kaliseife in Wasser

---

[1] Carette: Journ. Pharm. Chim. [5] 15. 126—128.

[2] Gröger: Ber. d. deutschen chem. Ges. z. Berlin 18. 1268.

gelöst und mit wechselnden Mengen von Permanganatlösung von verschiedener Concentration auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rothfärbung erwärmt, sodann die Reactionsmasse kochend heiss filtrirt, der Kaliummanganitniederschlag mit heissem Wasser gewaschen, Filtrat und Waschwässer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die dadurch ausfallenden wasserunlöslichen Fettsäuren wurden auf gewogenen genässten Filtern gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet gewogen und deren Schmelzpunkt bestimmt. Über den Erfolg dieser Versuche gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Versuch	Palmitinsäure als Kaliseife in Grm.	$KMnO_4$ in Grm.	H_2O in Grm.	Gewichtsverhältniss $KMnO_4 : H_2O$	Unlösliche Säure in Percenten	Schmelzpunkt derselben in Celsiusgraden
1	1	5	100	1 : 20	57	61
2	1	5	300	1 : 60	48	60·5
3	1	5	600	1 : 120	34	57·5
4	1	10	200	1 : 20	19	58
5	1	10	600	1 : 60	3	56
6	1	10	1200	1 : 120	0	—
7	1	15	300	1 : 20	0	—
8	1	15	900	1 : 60	0	—
9	1	15	1800	1 : 120	0	—

Daraus geht hervor, dass die Menge der unlöslichen Säuren abnimmt und deren Schmelzpunkt niedriger wird, mit der wachsenden Permanganatmenge, bei gleichbleibender Concentration der Lösung; ferner dass bei Anwendung derselben Permanganatmenge die Menge der unlöslichen Säuren und deren Schmelzpunkt sich erniedrigt, mit zunehmender Verdünnung der Lösung. Wenn also, wie es zu vermuthen ist, bei diesem Vorgange eine unlösliche Oxyfettsäure von niedrigem Schmelzpunkte sich bildet, so wird sie um so rascher weiter oxydirt, je concentrirter, und sie entzieht sich um so leichter der Zerstörung, je verdünnter die Permanganatlösung ist.

II. Oxydation der Palmitinsäure mit concentrirter Permanganatlösung.

Versuch *A*. — 20 Grm. Palmitinsäure mit 20 CC. Kalilauge verseift, in 2 Liter kochendem Wasser gelöst, wurden mit 325 Grm. festem Kaliumpermanganat, das in vier gleichen Antheilen eingetragen wurde, oxydirt.

Nach 48stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Rothfärbung verschwunden. Die Reactionsmasse wurde heiss filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte neutralisirt, wobei sich starke Kohlensäureentwicklung zeigte. Abscheidung einer unlöslichen Säure fand dadurch nicht statt. Das sodann eingeengte, mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemachte Filtrat gab mit Kupfersulfatlösung einen hellblaugrünen, feinpulverigen Niederschlag, welcher sich bei näherer Untersuchung als oxalsaures Kupfer erwies. Der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab nämlich eine stark saure Lösung, welche beim Eindampfen bis zur Krystallisation farblose lange Krystallnadeln (4·2 Grm.), die alle Reactionen der Oxalsäure zeigten, abschied. Mit den lufttrockenen Krystallen wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

	Gefunden	$C_2H_2O_4+2H_2O$ verlangt
C	19·25 p. C.	19·05 p. C.
H	4·86 „	4·76 „
O	—	76·19 „

Das Filtrat vom oxalsauren Kupfer wurde im Wasserdampfstrom destillirt. Das saure Destillat mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und zur Trockene verdampft, hinterliess ein farbloses, krystallinisches Bariumsalz (2 Grm.), dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, beim Kochen einen braunrothen Niederschlag unter Entwicklung von sauer reagirenden Dämpfen gab. Silbernitrat erzeugte in der concentrirten Lösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen unter unbedeutender Silberabscheidung löste, und beim Erkalten wieder krystallinisch ausschied. Dadurch ist die Bildung von Essigsäure nachgewiesen.

Zur Bestätigung wurde die ganze Menge des Bariumsalzes durch Silbernitratlösung gefällt und der Silbersalzniederschlag zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das bei 100° C. getrocknete Silbersalz hinterliess beim Glühen 64·00 p. C. Silber, während die Formel $C_2H_3AgO_2$ 64·6 p. C. Silber verlangt.

Der Destillationsrückstand zur Trockene verdampft, gepulvert, mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt, gab einen Auszug, der beim Verdampfen des Äthers einen gelblichen krystallinischen Rückstand hinterliess. Durch mehrmalige Behandlung dieses Rückstandes mit kleinen, zur völligen Lösung unzureichenden Äthermengen ward er rein weiss. Zweimal aus Wasser umkrystallisirt, bildete er farblose Krystallbüschel (1 Grm.). Diese zeigten einen Schmelzpunkt von 180° C. und waren sublimirbar; bei 100° C. getrocknet und analysirt, erwiesen sie sich als Bernsteinsäure.

	Gefunden	$C_4H_6O_4$ verlangt
C	40·47 p. C.	40·68 p. C.
H	5·11 „	5·09 „
O	—	54·23 „

Die durch Neutralisation mit Natriumcarbonat hergestellte Natriumsalzlösung gab mit Eisenchlorid die für normale Bernsteinsäure charakteristische gallertartige, hellrothbraune Fällung und mit Silbernitratlösung einen weissen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen, Trocknen bei 100° C. und Glühen 64·80 p. C. Silber hinterliess, während die Formel $C_4H_4Ag_2O_4$ 65·06 p. C. Silber verlangt. Die bei der Behandlung der unreinen Bernsteinsäure mit Äther erhaltene, gelb gefärbte Lösung liess beim Eindampfen einen Rückstand, dessen Menge für eine genauere Untersuchung zu gering war.

Versuch *B*. — Es wurden 40 Grm. Palmitinsäure mit 40 CC. Kalilauge verseift, in 4 Liter Wasser gelöst, 300 Grm. Kaliumpermanganat in zwei gleichen Partien eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem nach 18 Stunden die Rothfärbung verschwunden, wurde heiss filtrirt. Das Filtrat liess bei der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure unlösliche Fettsäure fallen, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Diese Fettsäure (16 Grm.) hatte einen Schmelzpunkt von 60° C. und erstarrte kugelig krystallinisch. Sie wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fractionirt gefällt. Die aus den Bleisalzen durch Kochen mit Sodalösung und Zersetzen der entstandenen Natriumsalzlösungen mit Salzsäure wieder abgeschiedenen drei Säurefractionen wurden auf ihren Schmelzpunkt und ihre Zusammensetzung untersucht und gefunden:

für Fraction	Schmelzpunkt	p.C. C	H	O
I	61·5° C.	74·85	12·50	—
II	61·0 „	74·60	12·41	—
III	60·5 „	74·31	12·42	—
Palmitinsäure verlangt	62·0° C.	75·00	12·50	12·50

woraus hervorgeht, dass die Substanz im Wesentlichen aus Palmitinsäure besteht und durch eine geringe Menge einer kohlenstoffärmeren Säure verunreinigt ist.

Das Filtrat von diesen Fettsäuren wurde in etwas anderer Weise untersucht, wie bei vorigem Versuche; es wurde nämlich bis zur Trockene eingedampft, der Trockenrückstand fein gepulvert und mit 90percentigem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Verdampfen einen gelblich weissen Salzrückstand, der, in wenig Wasser gelöst, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillirt wurde. Das farblose Destillat roch nach Buttersäure; es wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und eingedampft; das zurückbleibende weisse krystallinische Bariumsalz (3·2 Grm.) zeigte mit Eisenchlorid die Essigsäurereaction. Das daraus durch Fällen mit Silbernitrat hergestellte Silbersalz hatte aber einen geringeren Silbergehalt als das essigsaure Silber; es wurde desshalb aus Wasser fractionirt krystallisirt. Der Silbergehalt der ersten Krystallisationen war kleiner als der der späteren und zwar enthielt

Krystallisation	I.....55·88	p. C. Silber
„	II.....56·59	„
„	III.....61·67	„
„	IV.....64·00	„

so dass daraus geschlossen werden kann, dass die ersten beiden Krystallisationen hauptsächlich aus buttersaurem Silber (welches 55·38 p. C. Silber enthält), die letzte Krystallisation aus essigsaurem Silber (welches 64·60 p. C. Silber enthält) besteht.

Der Rückstand, welcher beim Auslaugen des zur Trockene eingedampften Filtrates von den unlöslichen Fettsäuren mit 90procentigem Alkohol blieb, gab, in kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, mit Kupfersulfatlösung wieder eine Fällung von oxalsaurem Kupfer (25 Grm. entsprechend 14·9 Grm. Oxalsäure). Das Filtrat von diesem wurde mit Kalilauge neutralisirt, mit Salzsäure stark angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand gepulvert und mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdampft, hinterliess farblose Krystallkrusten, die von gelblicher Mutterlauge durchzogen waren (4·5 Grm.). Diese wurden mehrmals mit ganz kleinen Mengen kalten Äthers ausgezogen, wodurch die Gelbfärbung vollständig auf den Äther überging, während rein weisse Krystalle (2 Grm.) zurückblieben. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigten diese einen Schmelzpunkt von 180° C. Das daraus durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Fällen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellte, bei 100° C. getrocknete Silbersalz gab bei der Analyse:

	I.	II.	$C_4H_4Ag_2O_4$ verlangt
C	14·23	—	14·46 p. C.
H	1·24	—	1·21 „
Ag	—	64·80	65·06 „
O	—	—	19·27 „

beweist somit die Bildung von Bernsteinsäure.

Der gelbliche Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen, weichen, in Wasser sehr leicht löslichen, stark sauer reagirenden Rückstand, der beim Erhitzen Dämpfe entwickelte, welche sich zu einer fast farblosen, beim Erkalten nadelig krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit verdichteten. Für eine genauere Untersuchung reichte die Menge desselben nicht hin; wahrscheinlich enthielt er die von Carette (a. a. O.) nachgewiesene Propylendicarbonsäure.

III. Oxydation der Palmitinsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung.

Versuch *A*. — 60 Grm. Palmitinsäure mit 60 CC. Kalilauge verseift, in 3 Liter kochendem Wasser gelöst, wurden mit 60 Liter Kaliumpermanganatlösung, welche 300 Grm. $KMnO_4$ enthielt, oxydirt.

Nach achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat Entfärbung ein. Die vom ausgeschiedenen Kaliummanganit heiss abfiltrirte Flüssigkeit wurde kalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die dadurch ausgeschiedenen Fettsäuren abfiltrirt und mit kochendem Wasser oftmals umgeschmolzen. Die Waschwässer liessen nach dem Erkalten einen in Äther löslichen Niederschlag fallen, der fast wie aus verdünnten Lösungen gefällte gelatinöse Thonerde aussah. Die unlösliche Fettsäure zeigte einen Schmelzpunkt von 54·5° C. und wurde zur Feststellung ihrer Homogenität einer fractionirten Fällung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Menge derselben (14 Grm.) in einem Liter absoluten Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Die jedesmalige Bleizuckermenge betrug ein Fünftel derjenigen, die man hätte anwenden müssen, um alle Fettsäure (als Palmitinsäure gerechnet) vollständig zu fällen; es wurden aber nur vier Bleiniederschläge erhalten. Die ersten beiden Fractionen liessen sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit schwierig abfiltriren, die dritte und vierte Fraction waren körnig und leicht abzufiltriren. Alle vier Bleiniederschläge wurden nach dem Trocknen mit Kalilauge erhitzt, um etwa gebildete Fettsäureäther zu zersetzen und noch anhaftenden Alkohol auszutreiben, darauf durch Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit gesetzt.

Von jeder dieser Fettsäurefractionen (circa 2 Grm.) wurde die Schmelzpunktbestimmung nach der Haarröhrchenmethode und die Elementaranalyse ausgeführt. Es zeigte:

Fraction	Schmelzpunkt	p. C. C	p. C. H
I.	57·5° C.	72·81	12·50
II.	57 „	71·52	12·48
III.	55·5 „	66·33	12·13
IV.	55·5 „	65·08	12·19

Daraus geht hervor, dass die unlösliche Fettsäure ein Gemisch ist. Die Zusammensetzung der Fractionen I. und II. nähert sich derjenigen der Palmitinsäure, während die Zusammensetzung von Fraction III. und IV. fast der einer Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ (welche 66·67 p. C. C, 11·11 p. C. H und 22·22 p. C. O verlangt) entspricht.

Das alkoholische Filtrat vom vierten Bleiniederschlage gab nach dem Verdampfen des Alkohols, Kochen mit Kalilauge und Zersetzung mit Salzsäure noch (2·5 Grm.) braun gefärbte Fettsäure, welche 61·25 p. C. C und 11·41 p. C. H enthielt, aber schon nach dem äusseren Ansehen nicht homogen war, da man feste, undeutlich kugelig krystallinische Theilchen, in einer weichen Grundmasse eingebettet, wahrnehmen konnte.

Das ganze Filtrat (60 Liter) von den aus der ursprünglichen Reactionsmasse durch Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren wurde mit Kalilauge neutralisirt, bis zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand zweimal mit 300 CC. 95procentigem Alkohol ausgezogen, um die Kaliumsalze der gebildeten, flüchtigen Fettsäuren in Lösung zu bringen. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schied sich ein gelbliches Öl aus, welches von der darunter befindlichen, wässerigen Lösung durch ein nasses Filter getrennt wurde. Die wässerige Lösung gab bei der Destillation ein farbloses, schweissartig riechendes, stark saures Destillat. Dieses wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und durch partielle Absättigung mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgende Destillation in drei Fractionen zerlegt. Jede der drei Fractionen wurde wieder mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt, eingedampft und der Bariumgehalt des Abdampfrückstandes ermittelt.

Fraction I	bildete beim Eindampfen farblose Häute, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten	enthielt 30·49 p. C. Ba
Fraction II	dessgleichen	„ 35·07 „
Fraction III	zeigte schon beim Eindampfen deutliche Krystalle	„ 41·24 „

Bei der Zersetzung der heissen wässerigen Lösung der Bariumsalze durch Schwefelsäure schied sich eine ölige, schweissartig riechende Flüssigkeit aus. Daraus und aus dem niedrigen Bariumgehalt dieser Salze geht hervor, dass hier nicht Essigsäure, sondern jedenfalls flüchtige Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte vorliegen. Durch die fractionirte Absättigung der Bariumsalze mit Schwefelsäure wird die schwächste (kohlenstoffreichste) zuerst, die stärkste (kohlenstoffärmste) Säure später frei.

Da buttersaures Barium $(C_4H_7O_2)_2Ba$ .....44·05 p. C. Ba
capronsaures Barium $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$.....37·33 „ „
caprylsaures Barium $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$ .....31·64 „ „

enthält, so dürfte wahrscheinlich in

Fraction III hauptsächlich Buttersäure
„ II „ Capronsäure
„ I „ Caprylsäure

vorhanden gewesen sein.

Der Rückstand, welcher beim Ausziehen des von den wasserunlöslichen Fettsäuren abfiltrirten und zur Trockene verdampften Filtrates mit 95procentigem Alkohol blieb, wurde in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssiger Kupfersulfatlösung gefällt, wodurch (25 Grm.) oxalsaures Kupfer erhalten wurden. Das Filtrat von diesem Kupferniederschlag nach Absättigung der freien Schwefelsäure mit Kalilauge, durch Salzsäure stark sauer gemacht, zur Trockene verdampft und mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt, gab einen Extract, der beim Verdampfen einen breiigen, stark gelb gefärbten Rückstand (5 Grm.) hinterliess. Durch wiederholtes Ausschütteln desselben mit zur Lösung unzureichenden Äthermengen blieben krümmliche, schwach gelblich gefärbte Krystalle, die nach zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser 0·5 Grm. wogen und analysirt wurden.

	Gefunden	Berechnet aus $C_6H_{10}O_4$
C	48·97	49·32 p. C.
H	7·49	6·85 „
O	—	43·83 „

Aus dieser Analyse geht hervor, dass nicht ganz reine Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ vorlag. Zur Bestätigung wurde der zur Analyse nicht gebrauchte Rest in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt; die Ammoniumsalzlösung gab mit Eisenchlorid einen flockigen, rothbraunen Niederschlag, mit Bariumchlorid keinen, mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, beim Kochen weiss bleibenden Niederschlag. Kupfersulfat erzeugte eine blaugrüne Fällung, die beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich wieder löste. Beim Eindampfen hinterlässt die Ammoniumsalzlösung einen krystallinischen weissen Rückstand, dessen wässerige Lösung stark sauer reagirt.

Aus der geringen Menge (4 Grm.) des beim Eindampfen der Ätherauszüge gebliebenen, stark gelb gefärbten Krystallbreies konnten analysenreine Säuren nicht erhalten werden.

Versuch *B*. — Es wurden 80 Grm. Palmitinsäure mit 80 CC. Kalilauge verseift und mit 80 Litern Permanganatlösung, welche 400 Grm. $KMnO_4$ enthielten, oxydirt.

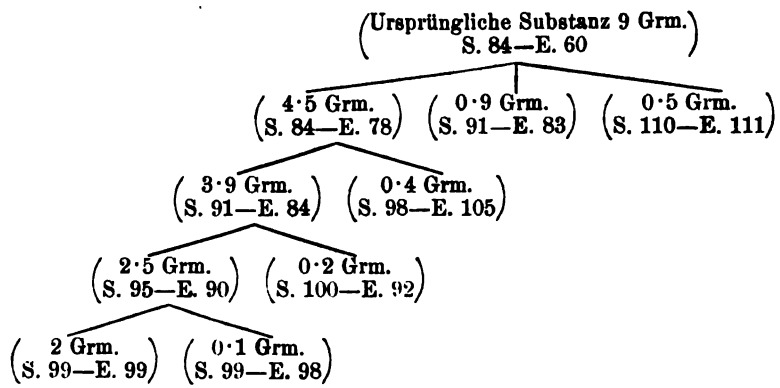
Dieser Versuch wurde hauptsächlich zur Ermittlung der Natur der beim vorigen Versuche beobachteten, beim Erkalten der Waschwässer von den unlöslichen Fettsäuren sich ausscheidenden flaumigen, in Äther löslichen Fällungen unternommen, nur mit Berücksichtigung der in Äther löslichen Reactionsproducte und daher in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade die Rothfärbung verschwunden war, wurde heiss vom ausgeschiedenen Kaliummanganit abfiltrirt, das Filtrat erkalten gelassen, mit Schwefelsäure sauer gemacht und direct mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug liess beim Verdampfen feste Säuren zurück. Eine Probe davon mit Wasser ausgekocht, blieb zum grösseren Theile ungelöst, gab aber einen Auszug, aus welchem sich beim Erkalten die schon erwähnten, flaumigen Niederschläge ausschieden. Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich, geben aber mit Bariumcarbonat neutralisirt ein mässig lösliches Bariumsalz. Aus diesem Grunde wurde die ganze Menge der festen Säuren mit concentrirter Ätzbarytlösung andauernd erhitzt und die gebildeten Bariumsalze solange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die ungelöst gebliebenen Bariumsalze lieferten bei

der Zersetzung mit Salzsäure unlösliche, auf dem Wasser schwimmende feste Fettsäuren (19·5 Grm.).

Die Bariumsalzlösung (im Ganzen 13 Liter) gab mit Salzsäure angesäuert eine weisse flockige Fällung, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wurde (wog 9 Grm.).

Diese Substanz schmolz beim Erhitzen auf dem Wasserbade und bildete nach dem Erstarren eine anscheinend amorphe, schwach gelblich gefärbte, paraffinartig aussehende Masse und zeigte starken Schweissgeruch. Der Schmelzpunkt derselben war im Haarröhrchen schwer zu erkennen, und lag zwischen 82—84° C., der Erstarrungspunkt war 60° C. Durch wiederholtes Auflösen dieser Substanz in einer grossen Menge kochenden Wassers (8 Liter), Filtration durch ein genässtes Filter und neuerlicher Abscheidung durch Erkaltenlassen der Lösung erhöhte sich der Schmelzpunkt derselben allmälig. Dabei blieb ein geringer Theil in Form von öligen Tröpfchen, die durch das Filter zurückgehalten wurden, ungelöst. Die Filtrate von den beim Erkalten sich bildenden Niederschlägen gaben beim Eindampfen noch kleine Mengen eines flockigen Niederschlages. Der Erfolg dieser Behandlung ist aus folgendem Schema am besten zu ersehen.



In diesem Fractionirungsschema bedeutet S den Schmelzpunkt in Celsiusgraden, bestimmt nach der Methode von Piccard; im Haarröhrchen sind die Schmelzpunkte nicht genau zu ermitteln, da die Substanzen erst allmälig durchscheinend und erst bei

höherer Temperatur völlig durchsichtig werden. Die Erstarrungspunkte sind hingegen im Haarröhrchen leicht zu bestimmen und in obigem Schema mit E bezeichnet.

Daraus geht hervor, dass diese Substanz ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil eine Säure vom Schmelz- und Erstarrungspunkt 99° C. ist. Der schweissähnliche Geruch war bei der zweiten Auflösung und Abscheidung schon völlig verschwunden, haftete aber den bei den ersten Filtrationen der kochend heissen Lösungen auf den Filtern bleibenden Öltröpfchen an (Capronsäure oder Caprylsäure?).

Obwohl die Homogenität der Säure vom Schmelzpunkt 99° C. noch nicht als sicher feststehend angesehen werden konnte, wurde doch wegen ihrer geringen Menge von einer weiteren Fractionirung Abstand genommen und gleich zwei Elementaranalysen mit der im Vacuum bei Zimmertemperatur und der bei 100° C. getrockneten Säure ausgeführt.

	Gefunden		Berechnet aus $C_5H_{10}O_3$
	I	II	
C	50·93	51·00	50·85 p. C.
H	8·59	8·59	8·47 „
O	—	—	40·68 „

Ein Theil dieses Stoffes wurde durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat und darauffolgende Filtration in das Bariumsalz verwandelt und aus dessen Lösung durch Fällung mit Silbernitrat, ein weisses flockiges Silbersalz gewonnen, welches nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vacuum bei 100° analysirt wurde.

	Gefunden		Berechnet aus $C_5H_9AgO_3$
	I	II	
C	26·62	—	26·66 p. C.
H	4·55	—	4·00 „
Ag	—	47·68	48·00 „
O	—	—	21·33 „

Es hat sonach diese Substanz die Zusammensetzung einer Oxyvaleriansäure ($C_5H_{10}O_3$), ihre Eigenschaften stimmen aber mit keiner der sieben bekannten Säuren von dieser Formel überein.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt diese Säure gegen Wasser. Auf dem Wasserbade erhitzt, erweicht sie nur, mit wenig Wasser in Berührung auf 100° C. erhitzt, schmilzt sie aber völlig klar und sinkt in demselben als farbloses Öl zu Boden, in einer Eprouvette einen stark gekrümmten Meniskus bildend. In einem grossen Überschuss kochenden Wassers löst sich die Säure klar auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast vollständig als flaumiger Niederschlag wieder ab, der unter dem Mikroskop betrachtet aus dendritenförmig angeordneten farblosen Fäden zusammengesetzt erscheint.

In Ammoniaklösung löst sich die Säure klar auf und gibt damit ein sehr leicht lösliches Ammoniumsalz, welches beim Eindampfen ein Salz zurücklässt, dessen Lösung Lakmus röthet. Dieses Salz konnte von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden, weil es beständig Ammoniak verliert; bei andauerndem Erwärmen im Luftstrom gibt dasselbe fast die ganze Menge des gebundenen Ammoniaks unter Zurücklassung von freier Säure ab.

Aus Alkohol und Äther scheidet sich die Säure undeutlich krystallinisch ab.

Die aus den in Wasser unlöslichen Bariumsalzen durch Salzsäure abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren (19·5 Grm.) wurden in geschmolzenem Zustande durch ein trockenes Papierfilter filtrirt, und wie bei dem vorigen Versuche mit alkoholischer Bleizuckerlösung fractionirt gefällt; es zeigte

Fraction	im Capillarröhrchen		Art des Erstarrens	Farbe
	den Schmelzpunkt	den Erstarrungspunkt		
I	55—56	51	kugelig krystallinisch	gelblich
II	55—56·5	54	„ „	weiss
III	57	54·3	„ „	„
IV	57	54·6	„ „	„
V	57	55·2	„ „	„

Die Fractionen II, III, IV und V wurden abermals fractionirt gefällt und dadurch schliesslich (5 Grm.) einer Säure, die im Haarröhrchen einen Schmelzpunkt von 57° C. und einen Erstarrungspunkt von 55° C. zeigte, abgesondert, welche wieder die Zusammensetzung einer Dioxypalmitinsäure besass.

	Die Analyse gab	Die Formel $C_{16}H_{32}O_4$ verlangt
C	66·90	66·67 p. C.
H	11·61	11·11 „
O	—	22·22 „

Das aus der alkoholischen Lösung der freien Säure durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällte Bleisalz enthielt 27·00 p. C. Blei, während die Formel $(C_{16}H_{31}O_4)_2Pb$ 26·50 p. C. Blei verlangt. Aus Alkohol krystallisirt diese Säure in halbkugelig gruppirten Krystallbüscheln.

IV. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Palmitinsäure gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung:

1. Säuren der Oxalsäurereihe (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure).
2. Flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure).
3. Oxyfettsäuren (Oxyvaleriansäure, Dioxypalmitinsäure).

Bei Anwendung von concentrirter Permanganatlösung entstehen Säuren von niedrigerem, bei Anwendung verdünnter Permanganatlösungen Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte.

Ob die von mir als Oxyvaleriansäure und Dioxypalmitinsäure bezeichneten Verbindungen wirklich Derivate der Valeriansäure und Palmitinsäure sind, sollen Reductionsversuche mit Jodwasserstoff beweisen, deren Ausführung ich mir vorbehalte.

Über ein neues Ausflussproblem.

Von E. Kobald in Leoben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Es gibt eine geringe Anzahl von Flüssigkeitsbewegungen, für welche bei Berücksichtigung der inneren Reibung die Integration der hydrodynamischen Gleichungen vollkommen durchführbar ist. Der Zweck dieser Zeilen ist, die Zahl der vorhandenen vollkommen lösbaren Beispiele um ein weiteres zu vermehren.

Die Aufgabe, deren Lösung ich anstrebte, besteht in Folgendem: Man denke sich zwei rechteckige, ebene und vertical gestellte Spiegelglasplatten von bedeutender Länge, welche durch planparallele Streifen, die an den Rändern der Platten zwischen diese gelegt sind, in geringer Entfernung einander gegenüber gestellt. Am unteren Rande seien dieselben mit einander wasserdicht verkittet und sodann entsprechend gestützt wasserdicht in eine Seitenwand eines Reservoirs, das dieselbe Höhe wie die Platten hat, eingesetzt, so dass die Platten ein nach drei Seiten offenes Ausflussgefäss bilden. Füllt man nun das Reservoir mit einer zähen Flüssigkeit, z. B. Glycerin, so ergiesst sich diese zwischen die Platten, während der Flüssigkeitsspiegel zwischen diesen gegen die Ausflussmündung sich allmälig absenkt. Wenn der stationäre Zustand, welcher durch allmäliges Nachfüllen im Reservoir leicht erhalten werden kann, eingetreten ist, stellt sich an den Platten eine scharf begrenzte, regelmässige Depressionscurve heraus, welche ungefähr einen Verlauf wie eine Parabel mit horizontaler Scheiteltangente zeigt. Die Erscheinung, welche analog wie der Ausfluss durch Capillarröhren durch die innere Reibung der Flüssigkeit und die äussere gegen die Gefässwände bedingt ist, kann als ein hübsches Experiment zur Demonstration der Flüssigkeitsreibung und zwar nicht nur in Bezug auf deren Existenz, sondern auch in Bezug auf deren beiläufige Grösse bei verschiedenen Flüssigkeiten empfohlen werden.

Die Differentialgleichungen reibender Flüssigkeiten sind schon vor längerer Zeit und unter Zugrundelegung verschiedener Hypothesen von Navier, Poisson und Stokes[1] aufgestellt worden; von den der neueren Zeit angehörigen Herleitungen dieser Gleichungen sind insbesondere die der Herren O. E. Meyer[2], Stefan[3] und Kirchhoff[4] zu nennen. Bei der hier zu entwickelnden Theorie der beschriebenen Erscheinung schliesse ich mich nicht nur hinsichtlich der Bezeichnung, sondern auch namentlich hinsichtlich der Form der Grenzbedingungen an den Letztgenannten der obigen Autoren, dessen Darstellung, weil in einem nach Art eines Lehrbuches abgefassten Werke enthalten, am meisten zugänglich ist, an.

Es seien (u, v, w) die als unendlich klein gedachten Geschwindigkeitscomponenten im Punkte (x, y, z) zur Zeit t, μ die Dichte, p der Druck, k die Reibungsconstante der Flüssigkeit und g die Intensität der Schwere. Legt man die positive z-Axe vertical nach abwärts, so hat man bei der hinsichtlich der Geschwindigkeiten gemachten Annahme für den stationären Bewegungszustand der als incompressibel vorausgesetzten Flüssigkeit die Gleichungen:

$$1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial p}{\partial x} = k\Delta u, \quad \dfrac{\partial p}{\partial y} = k\Delta v, \quad \dfrac{\partial p}{\partial z} - \mu g = k\Delta w, \\ \dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{\partial v}{\partial y} + \dfrac{\partial w}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

Wählt man die Ebene der einen Platte als yz-Ebene und nimmt an, dass senkrecht zu derselben keine Bewegung stattfinde, so ist wegen $u = o$ auch

$$2)\qquad \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Setzt man noch zur Abkürzung

$$2a)\qquad p - \mu g z = kP,$$

[1] Von den Arbeiten dieser drei Geometer ist mir nur die classische Abhandlung von Stokes „On the theories of the internal friction of fluids in motion", wiederabgedruckt in dessen „Mathematical and physical papers", zugänglich gewesen.

[2] Crelle-Borchardts Journ. Bd. 59.

[3] Wiener Sitzungsber. Bd. 46, II. Abth.

[4] Vorlesungen über mathem. Physik; 11. und 26. Vorlesung.

so reduciren sich die Gleichungen 1) auf:

$$3) \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial y} = \Delta v, \qquad \frac{\partial P}{\partial z} = \Delta w \\ \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Differenzirt man die erste dieser drei Gleichungen nach z, die zweite nach y, so ergibt sich durch Gleichsetzen der so erhaltenen Ausdrücke:

$$3a) \quad \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial y}.$$

Die letzte der Gleichungen 3) im Vereine mit $3a$) bedingt, dass der Ausdruck $(w + vi)$ eine Function der complexen Variablen $(y + zi)$ ist. Ich ziehe es jedoch vor, die Gleichung $3a$) zu erfüllen, indem ich setze:

$$4) \quad v = X\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \qquad w = X\frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

In diesen Gleichungen sei X eine Function der einen Grösse x allein, während φ von y und z allein abhängig sei.

Setzt man aus 4) die Werthe in die letzte der Gleichungen 3) ein, so erhält man:

$$5) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0.$$

Dagegen ergibt sich aus den beiden ersten Gleichungen 3):

$$6) \quad P = \Delta(X\varphi) + P_0 = \varphi\frac{d^2X}{dx^2} + P_0,$$

wo P_0 eine Constante bedeutet.

Da aber nach 2) und $2a$)

$$0 = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial x}$$

ist, so muss nach 6)

$$\frac{d^2X}{dx^2} = \text{Const.}$$

sein, d. h. X ist eine ganze rationale Function zweiten Grades der Variablen x und hat also die Form:

$$6a) \qquad X = Cx^2 + Dx + E,$$

wo C, D, E Constanten sind.

Für P erhält man daher die Gleichung:

$$7) \qquad P = 2C\varphi + P_0.$$

Es sollen nun die Grenzbedingungen des Problems aufgestellt werden. Bezeichnet man mit X_n, Y_n, Z_n die Componenten des auf ein Oberflächenelement wirkenden Druckes, und mit α, β, γ die Winkel, welche dessen Normale mit den Axen einschliesst, so sind jene in der von Herrn Kirchhoff a. a. O. aufgestellten Form:

$$8) \quad \begin{cases} X_n - (X_n \cos\alpha + Y_n \cos\beta + Z_n \cos\gamma)\cos\alpha = -\lambda u \\ Y_n - (X_n \cos\alpha + Y_n \cos\beta + Z_n \cos\gamma)\cos\beta = -\lambda v \\ Z_n - (X_n \cos\alpha + Y_n \cos\beta + Z_n \cos\gamma)\cos\gamma = -\lambda w. \end{cases}$$

Die Grösse λ, welche hier auftritt, ist eine nur von der Natur der Flüssigkeit und der der Gefässwände abhängige Constante, deren reciproker Werth nach Herrn v. Helmholtz[1] als oberflächlicher Gleichungscoëfficient bezeichnet wird. Bezeichnet man mit X_x, Y_x, Z_x die Componenten der Druck- resp. Schubkräfte, welche an den zu den Coordinatenaxen parallelen Seitenflächen eines Elementartetraëders an der Oberfläche wirken, so ist:

$$\begin{aligned} X_n &= X_x \cos\alpha + X_y \cos\beta + X_z \cos\gamma \\ Y_n &= Y_x \cos\alpha + Y_y \cos\beta + Y_z \cos\gamma \\ Z_n &= Z_x \cos\alpha + Z_y \cos\beta + Z_z \cos\gamma, \end{aligned}$$

wobei man im vorliegenden Falle hat:

$$\begin{aligned} X_x &= p & Y_z &= Z_y = -k\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \\ Y_y &= p - 2k\frac{\partial v}{\partial y} & Z_x &= X_y = -k\frac{\partial w}{\partial x} \\ Z_z &= p - 2k\frac{\partial w}{\partial z} & X_y &= Y_x = -k\frac{\partial v}{\partial x}. \end{aligned}$$

[1] Wissenschaftliche Abhandlungen I. Bd., S. 221.

$$X_n = p\cos\alpha - k\left\{\frac{\partial v}{\partial x}\cos\beta + \frac{\partial w}{\partial x}\cos\gamma\right\}$$

$$Y_n = p\cos\beta - k\left\{\frac{\partial v}{\partial x}\cos\alpha + 2\frac{\partial v}{\partial y}\cos\beta + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)\cos\gamma\right\}$$

$$Z_n = p\cos\gamma - k\left\{\frac{\partial w}{\partial x}\cos\alpha + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)\cos\beta + 2\frac{\partial w}{\partial z}\cos\gamma\right\}.$$

Wendet man die Gleichungen 8) auf die Seitenwände an, wo $\cos\alpha = 1$, $\cos\beta = \cos\gamma = 0$ ist, so gibt die erste von ihnen die Identität $0 = 0$; aus der zweiten und dritten dagegen erhält man

$$\begin{cases} \frac{k}{\lambda}\cdot\frac{\partial v}{\partial x} = v \\ \frac{k}{\lambda}\cdot\frac{\partial w}{\partial x} = w, \end{cases}$$

oder mit Rücksicht auf 4) die eine Gleichung:

$$\frac{k}{\lambda}\cdot\frac{dX}{dx} = X,$$

welche sowohl für $x = 0$, als $x = b$, wo b den Abstand der Platten bedeutet, erfüllt sein muss. Setzt man aus 5[a] den Werth für X in die obige Gleichung ein, so erhält man:

9) $$X = C\left\{x^2 + \left(\frac{2k}{\lambda} - b\right)x + \frac{k}{\lambda}\left(\frac{2k}{\lambda} - b\right)\right\}.$$

Wendet man endlich die Gleichungen 8) auf den Boden des Ausflussgefässes, welcher als eben und horizontal betrachtet und durch die Gleichung $z = h$ dargestellt werden möge, so erhält man wegen:

$$\cos\alpha = \cos\beta = 0 \qquad \cos\gamma = 1$$

die Bedingungsgleichungen:

10) $$\begin{cases} u = \frac{k}{\lambda}\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{k}{\lambda}\cdot\frac{dX}{dx}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0 \\ v = \frac{k}{\lambda}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = \frac{2k}{\lambda}\frac{\partial v}{\partial z} \\ w = 0 \end{cases}$$

Die erste und letzte dieser Gleichungen drücken mit Rücksicht auf 4) dasselbe aus, nämlich die auch für eine reibungslose Flüssigkeit stattfindende Bedingung, dass die zur Bodenfläche senkrechte Stromcomponente daselbst verschwinde. Diesen Bedingungen fügen wir die weitere hinzu, dass die Strömung beim Eintritt in das Ausflussgefäss horizontal sei. Legt man den Anfangspunkt des Axensystems in den Scheitel der in der yz-Ebene gelegenen Absenkungscurve, so muss daher die Gleichung stattfinden:

$$10a) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \qquad \text{für } y = 0$$

bei beliebigen Werthen von z.

Was den Einfluss der Capillarattraction auf den Druck an der gekrümmten freien Oberfläche betrifft, so wird dieser dadurch berücksichtigt, dass man den constanten äusseren Druck um die Grösse $H\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$[1] vermindert; hierin bedeutet H eine positive Constante und r_1, r_2 die Hauptkrümmungsradien im betrachteten Oberflächenpunkte. Von diesen kann der eine z. B. r_2 gegen den anderen r_1 als unendlich gross angenommen werden, so dass also auch der auf die krumme freie Oberfläche wirkende äussere Druck in allen Punkten derselben als constant angenommen werden kann.

Setzt man, um die Gleichung 5) zu integriren

$$\varphi = Y.Z,$$

wo Y eine Function von y und Z eine Function von z allein ist, so findet man leicht, dass ausser einer additiven linearen Function von y und z die Function φ nur die Form:

$$(Ae^{\alpha y} + Be^{-\alpha y}) \sin(\alpha y + \gamma)$$

oder

$$(Ae^{\alpha z} + Be^{-\alpha z}) \sin(\alpha z + \gamma)$$

haben kann, wo A, B und γ Constanten sind. Die letztere Form führt wegen der Bedingungsgleichungen 10) und $10a$) zu Folgerungen, welche unzulässig erscheinen. Ich setze daher mit Rücksicht

[1] Stokes a. a. O. S. 95.

auf diese, indem ich als Lösung eine Summe particulärer Integrale der angegebenen Form nehme:

$$11) \qquad \varphi = \sum_n A_n \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} \right\} \sin \frac{(2n-1)\pi z}{2h} + By.$$

Diese Function genügt offenbar der vorgelegten Differentialgleichung und es wird:

$$12) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \sum_n \frac{(2n-1)\pi}{2h} A_n \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} \right\} \cos \frac{(2n-1)\pi z}{2h};$$

ein Blick auf den Ausdruck lehrt, dass

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{y=0} = 0 \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{z=h} = 0 \text{ ist.}$$

Was die zweite der Bedingungsgleichungen 10) betrifft, so kann derselben durch die gewählte Form der Function φ allerdings nicht genügt werden. Dies wird jedoch kaum Bedenken erregen, wenn man einerseits wegen der geringen Ausdehnung der Bodenfläche auch dieser Gleichung einen geringen Einfluss zuschreibt, andererseits erwägt, dass nach Analogie mit anderen Ausflusserscheinungen die horizontale Geschwindigkeit von oben nach unten zu stetig wachsen muss; am Boden selbst kann aber die Geschwindigkeit v nur sehr klein oder im Falle der Benetzung, wofür $\lambda = \infty$ angenommen wird, gleich Null sein. Es muss also v in sehr geringer Entfernung vom Boden ein Maximum erreichen und sodann rasch abnehmen, oder was theoretisch nicht unstatthaft ist,[1] in unendlich geringer Entfernung vom Boden sich sprungweise ändern. Sollte dieses Verhalten von v auch aus den Integralgleichungen abgeleitet werden, so könnte man statt 4) setzen:

$$v = f.X\frac{\partial \varphi}{\partial y} \qquad w = f.Y.\frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

[1] Kirchhoff a. a. O. S. 109.

wo f ein Discontinuitätsfactor also etwa

$$f = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\sin x \,.\, \cos\left(\frac{xz}{h-\varepsilon}\right) dx}{x}$$

ist, wenn mit ε eine unendlich kleine positive Grösse bezeichnet wird. Derselbe hat nämlich stets den Werth 1, so lange $0 \gtrless z < h-\varepsilon$ ist, ist also für alle in Betracht kommenden Werthe von z gar keine Function von z, so dass die Gleichungen 3) und 3a) dessenungeachtet als erfüllt zu betrachten sind. Für $z = h$ ist dann ausser w auch v und $\frac{\partial v}{\partial z}$ gleich Null, so dass der noch zu erfüllenden Bedingungsgleichung ebenfalls genügt wird.

Setzt man in die Gleichung 7) für P und φ die Werthe ein, so erhält man:

$$13) \qquad p - \mu g z = 2Ck\sum_n A_n \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} - e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} \right\} \sin\frac{(2n-1)\pi z}{2h} + 2BCky + kP_0.$$

Bezeichnet man die Länge der Platten mit l und den auf die freie Ausflussstelle wirkenden constanten äusseren Druck, welcher gleich dem daselbst herrschenden Flüssigkeitsdruck genommen werden möge, mit p_0, so wähle man die willkürliche Constante P_0 so, dass

$$p_0 = k(2BCl + P_0)$$

wird; dann erhält man nach 13) für diesen Ort die Gleichung

$$z = -\frac{2Ck}{\mu g}\sum_n A_n \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\} \sin\frac{(2n-1)\pi z}{2h}$$

Vergleicht man dies mit der aus der Theorie der Fourier'schen Reihen leicht herzuleitenden Gleichung:

$$z = \frac{8h}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^{n-1}\sin\frac{(2n-1)\pi z}{2h}}{(2n-1)^2},$$

welche an die Giltigkeitsgrenzen:

$$-h \gtrless z \gtrless h$$

gebunden ist, so erhält man zur Bestimmung der Coëfficienten A_n die Gleichung:

$$A_n = \frac{(-1)^n . 4\mu gh}{Ck\pi^2(2n-1)^2 \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\}}.$$

Daher hat man nach 11) für φ die Gleichung:

$$14) \quad \varphi = By + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{4\mu gh.(-1)^n \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi y}{2h}} \right\}}{Ck\pi^2.(2n-1)^2 \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\}} .\sin \frac{(2n-1)\pi z}{2h}.$$

Um aus dieser Gleichung das Ausflussquantum Q zu berechnen, hat man das Integral:

$$Q = \int_0^h \int_0^b [v]_{y=0} \, dx \, dz$$

zu ermitteln. Um Q in der einfachsten Form zu erhalten, nehme ich eine vollständige Benetzung der Seitenwände an, so dass Gleichung 9) wird:

$$X = -Cx(b-x)$$

und daher

$$\int_0^b X dx = -\frac{1}{6} b^3 C.$$

Ferner ist:

$$\int_0^h \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{y=0} . dz = Bh + \sum_1^\infty \frac{8\mu gh.(-1)^n}{Ck\pi^2(2n-1)^2 \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\}}.$$

Daher endlich:

$$15) \quad Q =$$

$$= -\frac{1}{6} BC.b^3h + \frac{4}{3} \frac{\mu gh\, b^3}{\pi^2 k} \sum_1^\infty \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)^2 \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\}}.$$

Die im ersten Gliede des Ausdruckes rechter Hand vorkommende Constante B ist, wenn von der Capillarerhebung abgesehen wird, die horizontale Geschwindigkeit des Flüssigkeitsniveaus beim Eintritt in das Ausflussgefäss, also eine sehr kleine Grösse. Die Ausflussmenge ist daher nahe verkehrt proportional der Reibungsconstanten k und genau proportional der dritten Potenz des Abstandes der beiden Platten von einander. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit dem von Herrn Graetz[1] gefundenen, in Bezug auf den Ausfluss durch rechteckige Capillarröhren mit langgestrecktem Querschnitt, dass die Ausflussmenge proportional der grösseren Seite und der dritten Potenz der kleineren Seite ist. Hält man dieses Resultat noch zusammen mit den analogen für eine langgestreckte Ellipse, so kommt man zu dem für die dynamische Geologie bemerkenswerthen Resultate, dass die Ergiebigkeit von engen Spalten und Klüften in Gesteinen in Bezug auf die Durchlässigkeit von Wasser mit der dritten Potenz der mittleren Spaltbreite wächst. Was die Abhängigkeit der Ausflussmenge von der Druckhöhe betrifft, so kommt diese einmal dadurch zum Ausdrucke, dass Q proportional der Fläche der Einströmungsöffnung wird, ferner aber auch dadurch, dass wenn z. B. l viel grösser als h ist, Q nahezu im geometrischen Verhältnisse abnimmt, wenn $\frac{l}{h}$ im arithmetischen wächst und umgekehrt.

Um die Gleichung der Depressionscurve zu erhalten, suche ich die Stromlinien auf, da in der freien Oberfläche die äussersten Stromfäden gelegen sind. Obwohl der betrachteten Bewegung kein Geschwindigkeitspotential entspricht, können gleichwohl die Stromlinien nach demselben Princip ermittelt werden, nach welchen man dieselben im Falle der Existenz eines nur von zwei Coordinaten abhängigen Strompotentials erhält. Bezeichnet man nämlich die Gleichung der als cylindrisch gedachten Depressionsfläche mit

$$f(y, z) = 0,$$

so muss für die Punkte derselben die Gleichung bestehen:

$$16) \qquad v \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial z} = 0 .$$

[1] Zeitschr. für Math. u. Phys. XXV. Jahrg.

Nun beachte man, dass die Function φ der imaginäre Bestandtheil der Function:

$$Bi(y+zi)+\frac{2\mu gh}{Ck\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{(-1)^n\{e^{\alpha(y+zi)}+e^{-\alpha(y+zi)}\}}{(2n-1)^2\{e^{\alpha l}-e^{-\alpha l}\}},$$

wo zur Abkürzung:

$$\alpha=\frac{(2n-1)\pi}{2h}$$

gesetzt wurde, ist.

Bezeichnet man mit ψ den reellen Theil der obigen Function des complexen Arguments $(y+zi)$, so ist:

$$17)\quad \psi=-Bz+\frac{4\mu gh}{Ck\pi^2}\cdot \sum_{n-1}^{n=\infty}\frac{(-1)^n\left\{e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}}+e^{-\frac{(2n-1)\pi y}{2h}}\right\}\cos\frac{(2n-1)\pi z}{2h}}{(2n-1)^2\left\{e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}}-e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}}\right\}}.$$

Nun findet aber zwischen dem reellen Theil ψ und dem imaginären φ einer Function eines complexen Arguments die Gleichung:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial y}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial z}=0$$

statt, d. h. die Gleichung:

$$\psi=\text{Const.}$$

repräsentirt die Stromlinien und enthält als speciellen Fall die Gleichung 16). Um also die Gleichung der Absenkungscurve zu erhalten, hat man jene Stromlinie zu wählen, welche durch den Anfangspunkt des Axensystems, der in ihrem Scheitel gelegen ist, hindurchgeht. Man erhält so für diese die Gleichung:

$$18)\quad Bz=\frac{4\mu gh}{Ck\pi^2}\cdot \sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{(-1)^{n-1}\left[2-\left\{e^{\frac{(2n-1)\pi y}{2h}}+e^{-\frac{(2n-1)\pi y}{2h}}\right\}\right]\cos\frac{(2n-1)\pi z}{2h}}{(2n-1)^2\left\{e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}}-e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}}\right\}}.$$

Mittelst eines von mir selbst — allerdings mit geringen Mitteln — angefertigten Apparates habe ich für verschiedene Druckhöhen bei Glycerin und Wasser die Depressionscurven mit gefärbtem Dammarlack nachgezeichnet und nachträglich die Coordinaten einer Reihe von Punkten gemessen. Danach scheint sich die Absenkungslinie durch eine empirische Gleichung von der Form

$$z = a.y^n$$

darstellen zu lassen. Bei einigen Curven fand ich den Exponenten n gleich einem echten positiven Bruche; zweifellos ist jedoch diese Grösse mit h veränderlich.

Setzt man in der Gleichung 18) $y = l$, so erhält man die Depression δ aus der transcendenten Gleichung:

$$B\delta = \frac{4\mu gh}{Ck\pi^2} \sum_1^\infty \frac{(-1)^n \left[\left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} + e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\} \cos \frac{(2n-1)\pi\delta}{2h} - 2 \right]}{(2n-1)^2 \left\{ e^{\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} - e^{-\frac{(2n-1)\pi l}{2h}} \right\}}.$$

Dieselbe ist unabhängig von der Entfernung der Platten von einander. Da ferner bei Flüssigkeiten, wo k einen grossen Werth hat, B klein ist, so fällt die Absenkung bei verschiedenen Flüssigkeiten unter übrigens gleichen Umständen, keineswegs sehr verschieden aus.

Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther.

Von **E. Lippmann.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Behandelt man ein Gemenge von Phenol und Chlorameisensäureäther mit Natrium, so wird bekanntlich Salicylsäureester gebildet.[1] Da nun verschiedene Methoden zur Darstellung von Oxychinolincarbonsäure auf ihre Anwendbarkeit geprüft wurden, so konnte bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthyläther auf Orthooxychinolin bei Gegenwart von Natrium der entsprechende Oxychinolincarbonsäureester erhalten werden.

Wie nun verschiedene Versuche zeigten, entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäther Siedepunkt 94—96° C. auf Oxychinolin bei An- oder Abwesenheit von Natrium immer Oxychinolinkohlensäureester

$$2C_9H_7NO + Cl-CO-C_2H_5O = C_9H_7NOHCl + \\ + C_9H_6N-O-CO-C_2H_5O$$

Eine Umlagerung in den entsprechenden Carbonsäureester findet nicht statt. 50 Grm. Oxychinolin wurden mit 38 Grm. reinen Chlorameisensäureäthylester in einem Kolben mit aufsteigenden Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Sowie das Orthooxychinolin geschmolzen, tritt eine heftige, aber kurz anhaltende Reaction ein, die am Ölbade bei 110° C. beendigt wird. Der feste Consistenz angenommene Kolbeninhalt wird wiederholt mit Kolben H_2O ausgelaugt, wobei der grösste Theil des gebildeten Oxychinolinchlorhydrats sich löst, während der gebildete Äther, eine weisse krystallinische Masse, zurückbleibt, die aber hartnäckig Oxychinolin zurückhält. Man reibt das Gemenge mit verdünnter Kalilauge zusammen und saugt ab, bis das Filtrat mit

---

[1] Wilm Wischin Zeitschrift 1868.

Eisenchlorid nicht mehr grün wird. Der so erhaltene Äther wird schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt und stellt dann blendend weisse bei 105° C. schmelzende Prismen vor, die im heissen Weingeist, Chloroform, Äther weit löslicher sind als im kalten. Mit Eisenvitriol wie Chloridlösung erhält man keine Färbung.

Man erhielt aus 50 Grm. Oxychinolin 25 Grm. vollkommen reinen Kohlensäureäther, während die oben angeführte Gleichung 37·5 Grm. verlangt, also 75% der theoretischen Ausbeute. Die Waschwässer gaben mit NH_3 gefällt 30 Grm. reines Oxychinolin.

0·1813 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4392 Grm. CO_2 und 0·086 Grm. H_2O.

0·2493 Grm. lieferten nach Dumas bei 21° C. und 746 Mm. Barometerstand 15·2 CC. feuchtes Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$
C.....	66·06	66·35
H	5·27	5·07
N	6·78	6·45

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Äthers mit Platinchlorid, so erfolgt bald eine aus orangrothen Nädelchen bestehende Fällung, die wiederholt aus salzsäurehältigen Wasser umkrystallisirt wird.

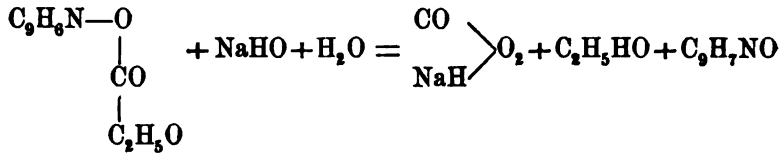
0·2783 Grm. des zweimal umkrystallisirten im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten geglüht 0·0635 Grm. Platin.

0·2459 Grm. des ebenso behandelten Salzes gaben mit Kalk geglüht, mit Salpetersäure angesäuert etc. 0·2696 Grm. Chlorsilber

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{11}NO_3HCl)_2+PtCl_4$
Pt	22·81	23·04
Cl	25·50	25·25

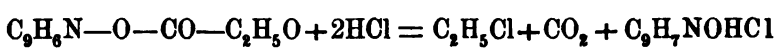
Dass der hier beschriebene Äther als Kohlensäure und nicht als Carbonsäureäther des Oxychinolins aufzufassen ist, wird durch sein Verhalten gegen Natronlauge, Salzsäure und Wasserstoff im Entstehungszustand gestützt.

Concentrirte Natronlauge zersetzt die Verbindung bei Siedehitze nach kurzer Zeit



und wird Orthooxychinolin regenerirt.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 140° C. erhitzt zerfällt die Substanz in Chloräthyl und Kohlensäure, die beim Öffnen des Rohres entweichen, während der Röhreninhalt aus dem Chlorhydrat des Oxychinolins besteht



Ein anderer Theil der Substanz wurde kurze Zeit mit Zinn und HCl gekocht, die Lösung mit H_2S entzinnt, das vom Schwefelzinn erhaltene Filtrat enthielt ausschliesslich wieder das Oxychinolinchlorhydrat.

Endlich wurde versucht, ob nicht durch Erhitzen über 200° C. im zugeschmolzenen Rohre eine Umlagerung in dem entsprechenden Carbonsäureäther bewerkstelligt werden könne? Auch diese Hoffnung erwies sich als illusorisch.

Notiz über eine specielle zahlentheoretische Function.

Von dem c. M. **Leopold Gegenbauer.**

Die Anzahl $\varphi(n)$ jener ganzen positiven Zahlen, welche kleiner als n und zu dieser Zahl theilerfremd sind, wird bekanntlich durch die Gleichung

$$\varphi(n) = n\sum_{d}\frac{\mu(d)}{d}$$

definirt, wo die Summation bezüglich d über alle Divisoren von n zu erstrecken ist und die Function $\mu(x)$ gleich Null ist, wenn x durch eine Quadratzahl (ausser 1) theilbar ist, sonst aber den Werth $(-1)^{\tilde{\omega}(x)}$ besitzt, wenn $\tilde{\omega}(x)$ die Anzahl der verschiedenen Primfactoren von x vorstellt. Für diese Function besteht eine Reihe von interessanten Relationen, von denen nur die Gleichung

$$\sum_{d}\varphi(d) = n$$

durch welche diese Function vollständig definirt wird und die den asymptotischen Werth derselben liefernde Formel

$$\sum_{x=1}^{x=n}\varphi(x) = \frac{3n^2}{\pi^2} + \varepsilon n\log n \quad (|\varepsilon|<1)$$

erwähnt werden mag.

In der Theorie der binären quadratischen Formen tritt eine zahlentheoretische Function auf, welche aus den Theilern einer ganzen Zahl n in ähnlicher Weise gebildet wird, wie die eben angeführte Function $\varphi(n)$. Bezeichnet nämlich $K(D)$ die Classenanzahl, $E(D)$ die Fundamentaleinheit der Discriminante D,

$\left(\frac{p}{q}\right)$ das Legendre-Jacobi'sche Symbol und ist Δ eine Fundamentaldiscriminante, n eine beliebige ganze Zahl und

$$E_1(\omega) = e^{(\sqrt{\Delta})\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{\Delta}{m}\right)\frac{1}{m}} \qquad \left(\omega = e^{\frac{2\pi i}{(\Delta)}}\right)$$
$$= \frac{t+u\sqrt{\Delta}}{r}$$

wo $(\sqrt{\Delta})$ der Hauptwerth von $\sqrt{\Delta}$ ist, so besteht die Relation

$$K(\Delta n^2) = \chi_1(n)\frac{\log E_1(\omega)}{\log E(\Delta n^2)}$$

wenn

$$\chi_k(n) = n^k \sum_d \frac{\mu(d)}{d^k}\left(\frac{\Delta}{d}\right)$$

ist. Aus dieser Relation folgt bekanntlich

$$K(\Delta u^2) = \chi_1(u)$$

so dass also die Function $\chi_1(n)$ für den speciellen Werth $n = u$ die Classen der Discriminante Δu^2 abzählt.

In den folgenden Zeilen sollen nun einige den bekannten Theoremen über die Function $\varphi(n)$ analoge Sätze für die Function $\chi_k(n)$ ermittelt und eine Darstellung der Classenzahl für negative primzahlige Discriminanten mit Hilfe derselben angegeben werden.

Setzt man:

$$\eta(\sigma) = \sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{\left(\frac{\Delta}{n}\right)}{n^\sigma}$$
$$= \prod_p \frac{1}{1-\left(\frac{\Delta}{p}\right)\frac{1}{p^\sigma}}$$

wo das Product über alle Primzahlen p zu erstrecken ist, so wird

$$\frac{1}{\eta(\sigma)} = \prod_p \left(1-\left(\frac{\Delta}{p}\right)\frac{1}{p^\sigma}\right)$$

also

$$\frac{1}{\eta(\sigma)} = \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m)\left(\frac{\Delta}{m}\right)}{m^\sigma}.$$

Multiplicirt man diese Gleichung mit

$$\zeta(\sigma-k) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^{\sigma-k}}$$

so erhält man die Relation

1. $$\frac{\zeta(\sigma-k)}{\eta(\sigma)} = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\chi_k(n)}{n^\sigma}.$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$\zeta(\sigma-k) = \sum_{m,\,n=1}^{m,\,n=\infty} \frac{\left(\frac{\Delta}{m}\right)\chi_k(n)}{(mn)^\sigma}$$

und daher ist:

2. $$\sum_d \left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_k\left(\frac{n}{d}\right) = n^k$$

und speciell

$$\sum_d \left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_1\left(\frac{n}{d}\right) = n$$

$$\sum_d \left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_0\left(\frac{n}{d}\right) = 1.$$

Sind Δ und n theilerfremd, so ist

$$\left(\frac{\Delta}{n}\right)\left(\frac{\Delta}{d}\right) = \left(\frac{\Delta}{d_1}\right) \quad (dd_1 = n)$$

und daher hat man in diesem Falle die Relationen

3. $$\sum_d \left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_k(d) = \left(\frac{\Delta}{n}\right)n^k$$

4. $$\sum_d \left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_1(d) = \left(\frac{\Delta}{n}\right)n$$

5. $$\sum_d \left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_0(d) = \left(\frac{\Delta}{n}\right).$$

Ist nun Δ zu allen ganzen Zahlen des Intervalles $1 \ldots n$ relativ prim, so hat man:

$$\sum_{x=1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)\chi_k(x) = \sum_{x,\,y=1}^{x,\,y=n}\varepsilon\left(\frac{n}{xy}\right)\left(\frac{\Delta}{x}\right)\chi_k(x)$$

$$= \sum_{r=1}^{r=n}\varepsilon\left(\frac{n}{r}\right)\sum_{d}\left(\frac{\Delta}{d}\right)\chi_k(d)$$

wo die Summation bezüglich d über alle Divisoren von r auszudehnen ist, und daher nach 3)

$$6) \qquad \sum_{x=1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)\chi_k(x) = \sum_{x=1}^{x=n}\left(\frac{\Delta}{x}\right)x^k.$$

Aus dieser Formel kann man leicht zwei Ausdrücke für die Classenanzahl der Fundamentaldiscriminante Δ ableiten, wenn Δ eine negative Primzahl ist. Ist nämlich Δ negativ, so hat man bekanntlich die Gleichungen

$$K(\Delta) = \frac{\tau}{2\Delta}\sum_{x=1}^{x=|\Delta|-1}\left(\frac{\Delta}{x}\right)x$$

$$K(\Delta) = \frac{\tau}{2\left(2-\left(\frac{\Delta}{2}\right)\right)}\sum_{x=1}^{x=\left[\left|\frac{\Delta}{2}\right|\right]}\left(\frac{\Delta}{x}\right)$$

wenn τ die Anzahl der Transformationen einer Form der Discriminante Δ in sich selbst ist.

Setzt man nun in der letzten Gleichung der Reihe nach $n = |\Delta|-1$, $k = +1$ und $n = \left[\left|\frac{\Delta}{2}\right|\right]$, $k = 0$, so ergeben sich die Formeln

$$7) \qquad K(\Delta) = \frac{\tau}{2\Delta}\sum_{x=1}^{x=|\Delta|-1}\left[\frac{|\Delta|-1}{x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)\chi_1(x)$$

$$8) \qquad K(\Delta) = \frac{\tau}{2\left(2-\left(\frac{\Delta}{2}\right)\right)}\sum_{x=1}^{x=\left[\left|\frac{\Delta}{2}\right|\right]}\left[\frac{|\Delta|}{2x}\right]\left(\frac{\Delta}{x}\right)\chi_0(x).$$

In diesen Formeln ist τ stets gleich 2, ausser wenn Δ den Werth -3 hat.

Ist z. B. $\Delta = -7$, so wird

$\chi_0(1)=1,\ \chi_0(2)=0,\ \chi_0(3)=2$

$\chi_1(1)=1,\ \chi_1(2)=1,\ \chi_1(3)=4,\ \chi_1(4)=2,\ \chi_1(5)=6,\ \chi_1(6)=4$

und daher liefern beide Formeln die Relation

$$K(-7) = 1.$$

Multiplicirt man die Gleichung 1) mit

$$\frac{1}{\zeta(\sigma-k)} = \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m)m^k}{m^\sigma}$$

so erhält man die Relation

$$\frac{1}{\eta(\sigma)} = \sum_{m,\,n=1}^{m,\,n=\infty} \frac{\chi_k(n)\mu(m)m^k}{(mn)^\sigma}$$

aus welcher folgt

9) $$\sum_d \chi_k\left(\frac{n}{d}\right)\mu(d)d^k = \mu(n)\left(\frac{\Delta}{n}\right).$$

Ist n durch kein Quadrat theilbar, so lässt sich diese Formel auch in folgender Weise schreiben

10) $$\sum_d \frac{\chi_k(d)\mu(d)}{d^k} = \left(\frac{\Delta}{n}\right)\frac{1}{n^k}$$

und speciell

$$\sum_d \chi_0(d)\mu(d) = \left(\frac{\Delta}{n}\right).$$

Multiplicirt man die Gleichung 1) mit

$$\frac{\zeta(\sigma-k-\lambda)}{\zeta(\sigma-k)} = \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\varphi_\lambda(m)m^k}{m^\sigma}$$

wo $\varphi_\lambda(m)$ die Anzahl der zu m theilerfremden Systeme von je λ ganzen Zahlen des Intervalles $1 \ldots m$ ist, so erhält man die Relation

$$\frac{\zeta(\sigma-k-\lambda)}{\eta(\sigma)} = \sum_{m,n=1}^{m,n=\infty} \frac{\varphi_\lambda(m) m^k \chi_k(n)}{(mn)^\sigma}$$

aus welcher folgt:

11) $$\sum_d \varphi_\lambda(d) d^k \chi_k\left(\frac{n}{d}\right) = \chi_{k+\lambda}(n)$$

und speciell

12) $$\sum_d \varphi_\lambda(d) \chi_0\left(\frac{n}{d}\right) = \chi_\lambda(n).$$

Man hat ferner

$$\sum_{x=1}^{x=n} \left[\frac{n}{x}\right] \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^k} = \sum_{x,y=1}^{x,y=n} \varepsilon\left(\frac{n}{xy}\right) \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^k}$$

$$= \sum_{r=1}^{x=n} \varepsilon\left(\frac{n}{r}\right) \sum_d \frac{\mu(d)\left(\frac{\Delta}{\lambda}\right)}{d^k}$$

und daher ist

13) $$\sum_{x=1}^{x=n} \frac{\chi_k(x)}{x^k} = \sum_{x=1}^{x=n} \left[\frac{n}{x}\right] \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^k}.$$

Diese Gleichung kann man auch in folgender Form schreiben:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \frac{\chi_k(x)}{x^k} = n \sum_{x=1}^{x=\infty} \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^{k+1}} - n \sum_{x=n+1}^{x=\infty} \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^{k+1}} - \sum_{x=1}^{x=n} \varepsilon_x \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^k}$$

$$(0 \leqq \varepsilon_x < 1)$$

Nun ist

$$\left| \sum_{x=n+1}^{x=\infty} \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^{k+1}} \right| < \frac{\zeta(k+1)}{(n+1)^k} \qquad (k>0)$$

$$\left| \sum_{x=1}^{x=n} \varepsilon_x \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^k} \right| < \zeta(k) \qquad (k>1)$$

$$\left| \sum_{x=1}^{x=n} \varepsilon_x \frac{\mu(x)\left(\frac{\Delta}{x}\right)}{x^k} \right| < \log n + \frac{1}{n}$$

und daher hat man schliesslich:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \frac{\chi_k(x)}{x^k} = \frac{n}{\eta(k+1)} + \Delta$$

wo

$$|\Delta| < \frac{A}{n} \quad (k>1)$$

$$|\Delta| < \frac{B \log n}{n} + \frac{D}{n^2} \quad (k=1)$$

ist, wenn A, B, D für alle Werthe von n endlich sind.

Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen.

Von **Gustav Jäger.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

Herr F. Kohlrausch hat zum Schlusse seiner Abhandlung „Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter“ [1] einen Weg gebahnt, der es ermöglichen dürfte, uns viele Aufschlüsse über die Eigenschaften der Molekeln zu geben.

Stellen wir uns von einem Elektrolyt eine verdünnte Lösung von cylindrischer Gestalt vor, welche die Einheit des Querschnittes und der Länge besitzt. In dieser Volumeinheit sollen m „elektrochemische Moleküle“ des Elektrolyts gelöst sein. Nach der Richtung der Cylinderaxe wirke die elektromotorische Kraft Eins. Durch diese Kraft mögen die Jonen fortgeschoben werden: das Kation mit der Geschwindigkeit U, das Anion mit der Geschwindigkeit V in entgegengesetzter Richtung. Es sei ε die Menge positiver oder negativer Elektricität, welche mit jeder Theilmolekel sich fortschiebt. Der Strom, welcher in diesem Falle erzeugt wird, heisst das Leitungsvermögen des betreffenden Stoffes und wird mit k bezeichnet. Dieser Strom ist gleich $\varepsilon(U+V)m$ oder wenn $\varepsilon U = u$, $\varepsilon V = v$ gesetzt wird:

$$k = (u + v)m.$$

$$u + v = \lambda$$

ist dann das specifische molekulare Leitungsvermögen.

---

[1] Wied Ann. VI. S. 1—145. 1879.

$$\frac{v}{u+v} = n$$

ist die Hittorf'sche Wanderungszahl des Anions. Aus diesen Gleichungen folgt:

$$u = (1-n)\lambda, \quad v = n\lambda.$$

Aus bekanntem λ und n hat Herr F. Kohlrausch die relative Geschwindigkeit der Jonen berechnet.

Die Erscheinungen der Elektrolyse sind verschieden definirt worden, doch müssen wir immer annehmen, dass die Jonen in entgegengesetzter Richtung durch die Lösung wandern, und dass die elektrische Leitungsfähigkeit proportional der Summe der Geschwindigkeiten der Jonen ist, wenn die elektromotorische Kraft constant bleibt. Die Kraft, mit welcher eine Molekel des Jons fortgeschoben wird, sei K. Die Kraft, welche nothwendig ist um eine Molekel des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit Eins vorwärts zu bewegen, sei K_1. Dann ist die Kraft, welche nothwendig ist um eine Molekel des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit v fortzubewegen, gleich $K_1 v$. Dass dies so sein muss, ergibt folgende Überlegung. Wenn die Molekel des Jons mit einer bestimmten Geschwindigkeit wandert, so begegnet sie in der Zeiteinheit einer bestimmten Anzahl von Molekeln, deren jede eine gewisse Molekularkraft auf die wandernde Molekel ausübt, welche letztere zu überwinden hat. Proportional mit der Geschwindigkeit wächst nun die Zahl der zu passirenden Molekeln, in Folge dessen auch die Summe der zu überwindenden Kräfte, d. h. der Widerstand, den die Molekel auf ihrer Wanderung erleidet, ist proportional ihrer Geschwindigkeit. Der Einfachheit halber wollen wir die Molekeln vorläufig als Kugeln betrachten; ferner sei unsere Lösung so verdünnt, dass die Molekeln des gelösten Körpers auf einander keinen Einfluss ausüben können, so dass wir nur jene Kräfte in Betracht zu ziehen haben, welche die Molekeln des Lösungsmittels auf die wandernden Molekeln der Jonen ausüben.

Es bewege sich eine Molekel vom Radius r in der Richtung ox. Das sie umgebende Medium bestehe aus Molekeln vom Radius ρ, und die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit sei a.

Fassen wir nun eine Molekel ins Auge, die in unmittelbarer Berührung mit der wandernden Molekel steht, so wird dieselbe letzterer auszuweichen suchen und zwar auf dem kürzesten Wege, der ihr zur Verfügung steht. Dieser Weg ist die Verbindungsgerade der beiden Mittelpunkte der Molekeln. Ist der Winkel, den dieselbe mit ox einschliesst, gleich φ, die Geschwindigkeit der wandernden Molekel v, so wird der Molekel des Lösungsmittels die Geschwindigkeit $v \cos \varphi$ ertheilt, wobei sie einen Widerstand gleich $K_1 v \cos \varphi$ darbietet. Setzen wir

$$r + \rho = R,$$

so bleibt das Resultat der Rechnung dasselbe, wenn wir annehmen, die wandernde Molekel habe den Radius R, während die übrigen auf Punkte zusammenschrumpfen, natürlich so, dass die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit und die Grösse der Molekularkräfte dieselbe bleibt. Da wir annehmen, dass in der Volumeinheit a Molekeln enthalten sind, so gehen auf die Flächeneinheit $\sqrt[3]{a^2}$. Die Anzahl der Molekeln, welche die wandernde Molekel constant vor sich herzuschieben hat, ist daher gleich

$$2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi d\varphi,$$

und der Widerstand, den sie dabei zu überwinden hat, ist gleich

$$2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi \cos \varphi \, d\varphi = 2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v \left[\frac{\sin^2 \varphi}{2}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} =$$

$$= \pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v.$$

Es muss also die Kraft, welche der Molekel die Geschwindigkeit v ertheilen soll, gleich sein

$$K = \pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v.$$

Daraus folgt

$$v = \frac{K}{\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1}.$$

Da wir nur sehr verdünnte Lösungen in Betracht ziehen, so können wir a für dasselbe Lösungsmittel als constant annehmen, desgleichen K_1. K bleibt ebenfalls constant, wenn die elektromotorische Kraft constant ist. Fassen wir daher unter C sämmtliche Constanten zusammen, so erhalten wir

$$v = \frac{C}{R^2} = \frac{C}{(r+\rho)^2}.$$

Für ein zweites Jon werden wir erhalten

$$v' = \frac{C}{(r'+\rho)^2}.$$

Daraus folgt dann

$$\frac{v}{v'} = \frac{(r'+\rho)^2}{(r+\rho)^2}.$$

Der Quotient $\frac{v}{v'}$ bleibt derselbe, ob wir die absoluten oder die relativen Geschwindigkeiten der Jonen nehmen.

Aus der letzten Formel lässt sich r darstellen. Es ist nämlich

$$r = (r'+\rho)\sqrt{\frac{v'}{v}} - \rho.$$

Gesetzt nun, wir wüssten die Grössen r', ρ, v' und v, so könnten wir auf leichte Weise r berechnen.

Folgende Tabelle enthält die von Herrn F. Kohlrausch berechneten relativen Geschwindigkeiten. [1]

H	$^1/_2H_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3	$^1/_2K_2$	$^1/_2SO_4$	Ag
278	166	53	53	50	49	48	47	46	40	40	40	40
$^1/_2(NH_4)_2$	$^1/_2CO_3$	$^1/_2Ag_2$	Na	F	$^1/_2Ba$	$^1/_2Cu$	$^1/_2Sr$	$^1/_2Ca$	$^1/_2Mg$			
37	36	32	31	30	29	29	28	26	23			
$C_2H_2O_2$	$^1/_2Na_2$	$^1/_2SO_3$*	Li	$^1/_2Zn$	$^1/_2Mg$*	$^1/_2Zn$*	$^1/_2Cu$*	$^1/_2Li_2$				
23	22	22	21	20	14	12	12	11				

Die mit * bezeichneten Werthe ergaben sich aus den Sulfaten von Mg, Zn und Cu.

Für die Radien der Molekeln haben wir schon mehrfache Bestimmungen. Um die Zahlen in üblicher Form anführen zu

[1] Wied. Ann. VI, S. 183, 1879.

können, will ich in obiger Formel für die Radien der Molekeln die entsprechenden Durchmesser einsetzen. Ich erhalte dann die Formel

$$d = (d + \delta)\sqrt{\frac{v'}{v}} - \delta.$$

Die früher angeführten relativen Geschwindigkeiten beziehen sich auf Wasser als Lösungsmittel. Wir müssen daher für δ den Durchmesser der Wassermolekel setzen. Herr O. E. Meyer [1] gibt für die Grösse des Durchmessers einer Wassermolekel den nach Herrn Prof. Loschmidt's Methode aus dem Condensationscoëfficienten berechneten Werth $44 \cdot 10^{-9}$ Cm. an. Leider sind nur noch zwei Gase vorhanden, deren relative Geschwindigkeiten wir kennen, und deren Molekulardurchmesser auf gleiche Weise wie der des Wassers bestimmt wurde. Dieselben sind Cyan mit dem Durchmesser $96 \cdot 10^{-9}$ Ctm. und der Geschwindigkeit 50, ferner Chlor mit dem Durchmesser $96 \cdot 10^{-9}$ Ctm. und der Geschwindigkeit 49.

Nehmen wir die Werthe für Wasser und Chlor als jene gegebenen Grössen an, aus welchen wir alle anderen berechnen, so ist $d' = 96$, $\delta = 44$, $v' = 49$. Setzen wir diese Grössen in unsere Formel ein, so erhalten wir für den Durchmesser einer beliebigen Molekel

$$d = \sqrt{\frac{960\,400}{v}} - 44$$

ausgedrückt in 10^{-9} Ctm. Berechnen wir nach dieser Formel den Molekulardurchmesser der uns zu Gebote stehenden Substanzen, so erhalten wir folgende Tabelle, in der die Molekulardurchmesser vom kleinsten aufsteigend der Reihe nach angeordnet sind.

H	$\frac{1}{2}H_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3	$\frac{1}{2}K_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	Ag
15	32	91	91	95	96	97	99	100	111	111	111	111
$\frac{1}{2}(NH_4)_2$	$\frac{1}{2}CO_3$	$\frac{1}{2}Ag_2$	Na	F	$\frac{1}{2}Ba$	$\frac{1}{2}Cu$	$\frac{1}{2}Sr$	$\frac{1}{2}Ca$	$\frac{1}{2}Mg$			
117	119	129	132	135	138	138	141	148	160			
$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}Na_2$	$\frac{1}{2}SO_4$*	Li	$\frac{1}{2}Zn$	$\frac{1}{2}Mg$*	$\frac{1}{2}Zn$*	$\frac{1}{2}Cu$*	$\frac{1}{2}Li_2$				
160	165	165	170	175	218	239	239	251				

[1] Theorie der Gase, S. 226.

Die mit * bezeichneten Werthe wurden aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Sulfate von Mg, Cu und Zn bestimmt. Die letzte Stelle der Zahlen für die relative Geschwindigkeit sowie für den molekularen Durchmesser ist immer corrigirt. So ist z. B. der Durchmesser der Jodmolekel etwas grösser, der der Brommolekel etwas kleiner als $91 \cdot 10^{-9}$ Ctm.

Vergleicht man obige Werthe mit jenen, welche durch andere Methoden gefunden wurden, so erhält man eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung. So erhielt ich für Cyan den Werth 95, während man auf einem anderen Wege wie schon früher angegeben 96 fand. Ferner berechnete Herr v. d. Waals [1] aus der Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten für Wasserstoff den Molekulardurchmesser $14 \cdot 10^{-9}$ Ctm., während meine Rechnung den Werth $14 \cdot 7 \cdot 10^{-9}$ Ctm. ergab.

Aus obiger Tabelle würde folgen, dass die Grössen der Molekeln von einander ziemlich verschieden sind. Am deutlichsten zeigt sich dies, wenn wir die kleinste Molekel, nämlich die einfache Wasserstoffmolekel und die grösste, die Doppelmolekel des Lithiums, vergleichen. Letztere ist in ihrer linearen Ausdehnung ungefähr sechzehnmal grösser als erstere. Dass die Doppelmolekel nicht die Kugelform haben kann, geht aus einem Vergleich zwischen den Werthen der einfachen und der Doppelmolekel irgend eine Substanz hervor. Denn die Radien zweier Kugeln, deren Volumina sich wie 2 : 1 verhalten, müssten dann das Verhältniss $\sqrt[3]{2} : 1$ geben, was bei den gefundenen Werthen durchaus nicht zutrifft. Am widersinnigsten scheint auf den ersten Blick der Umstand zu sein, dass der Durchmesser der Doppelmolekel des Wasserstoffes mehr als das Doppelte von dem der einfachen Molekel sein soll. Doch es ist dieses Ergebniss nur eine natürliche Folge der Gestalt der Doppelmolekel. Da wir früher annahmen, die einfache Molekel sei eine Kugel, so muss auf jeden Fall die Doppelmolekel, da sie aus zwei aneinandergereihten Kugeln besteht, ein in die Länge gestreckter Körper sein, der möglicher Weise sogar eine Einschnürung in seiner Mitte hat. So oft nun die wandernde Doppelmolekel mit ihrer breiten Seite nach vorne zu liegen kommt, muss sie vielmehr

[1] O. E. Meyer, Theorie der Gase, S. 231.

Wassermolekeln vor sich herschieben, da dieselben in diesem Falle nicht so leicht ausweichen können. Ist die Wassermolekel grösser als die wandernde Doppelmolekel, so wird im letztgenannten Falle eine Geschwindigkeit erreicht, welche der Grösse der Wassermolekel, nicht aber der der wandernden Molekel entspricht. Daraus erklärt sich, wesshalb der Werth für die Grösse der Doppelmolekel des Wasserstoffes so unerwartet gross herauskam. Wir dürfen daher nur die für die einfache Molekel gefundenen Werthe als massgebend betrachten.

Ein Vergleich mit dem „natürlichen System der Elemente von Mendelejew" kann wegen der geringen Zahl der Elemente, welche unsere Tabelle enthält, nicht viel Stichhaltiges geben. Doch möchte ich mir erlauben, auf Folgendes hinzuweisen. Jene Elemente, welche in chemischer Beziehung grosse Ähnlichkeit aufweisen, kommen auch ihrer Grösse nach nebeneinander zu stehen. Wir haben nämlich unmittelbar aufeinanderfolgend Jod, Brom, Chlor, ferner Barium, Strontium und Calcium, denen sich unmittelbar das Magnesium anreiht.

Wenn wir einen Körper im flüssigen oder festen Zustande haben, so können wir annehmen, dass die Molekeln unmittelbar nebeneinander zu liegen kommen, dass mithin die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit verkehrt proportional dem Volumen der Molekel ist. Wenn ich nun die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit mit dem Molekulargewichte multiplicire, so müsste ich Zahlen erhalten, die proportional den specifischen Gewichten der betreffenden Körper sind. Desgleichen müsste ich mit den specifischen Gewichten proportionale Zahlen bekommen, wenn ich das Molekulargewicht durch das Molekularvolumen dividire. Das ist aber im Allgemeinen nicht der Fall; nur wieder bei chemisch nahe verwandten Körpern fand ich es zutreffend, so besonders bei den Elementen Chlor, Brom und Jod.

Dieses merkwürdige Verhalten erklärt sich nur dadurch, dass die Molekeln verschiedener Substanzen verschiedene Anordnungen besitzen müssen, was ja schon aus den verschiedenen Kristallformen der Körper hervorgeht. Es müssen jedoch die oben genannten Beziehungen zwischen Molekulargewicht und specifischem Gewicht ihre Giltigkeit bewahren, wenn die Molekeln verschiedener Körper nach demselben Gesetze angeordnet sind.

Damit ist aber nicht gesagt, dass Körper, bei welchen die genannten Beziehungen bestehen, dieselbe Krystallform haben müssen; denn ich kann ja auf die verschiedenste Art und Weise eine bestimmte Anzahl Molekeln in ein bestimmtes Volumen bringen.

Ohne mich auf irgend eine Hypothese einzulassen, möchte ich doch nicht unterlassen, auf folgende Thatsache hinzuweisen. Nehme ich von der Chlor-, Brom- und Jodmolekel je ein gleich grosses Volumenelement heraus, so verhalten sich deren Gewichte genau wie 1 : 2 : 3. Wenn wir daher der immer mehr um sich greifenden Ansicht, es gebe nur ein einziges Element, und alle anderen Körper, die wir jetzt noch als Elemente ansehen, seien Condensationen des ersteren, beipflichten, so müssen wir annehmen, dass Chlor, Brom und Jod aus denselben Atomgruppen bestehen, nur haben im ersten Fall eine, im zweiten zwei, im dritten drei Gruppen dasselbe Volumen.

Aus der Grösse von H und NH_4 auf die Grösse N zu schliessen und dann weiter aus CN auf C und so fort, dürfte wohl zu gewagt sein.

Es ist nun nicht nothwendig, die Grösse der Wassermolekel zu kennen, sondern überhaupt die Grösse zweier beliebiger Molekeln unserer Tabelle. Es geht dies aus der Formel

$$d = (d' + \delta)\sqrt{\frac{v'}{v}} - \delta$$

hervor; denn aus derselben folgt dann für die Grösse der Wassermolekel

$$\delta = \frac{d'\sqrt{\frac{v'}{v}} - d}{1 - \sqrt{\frac{v'}{v}}},$$

eine Formel, die sich auch so schreiben lässt

$$\delta = \frac{d'\sqrt{v'} - d\sqrt{v}}{\sqrt{v} - \sqrt{v'}}.$$

Diese Formel ermöglicht uns nun, für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten die Molekulargrösse zu bestimmen. Haben wir nämlich ein Salz, von dessen Jonen wir die Molekulargrösse

kennen und bestimmen nach Herrn Hittorf's Methode die Wanderungszahl des Anions, ferner die Leitungsfähigkeit dieser Lösung, so können wir nach den bereits früher erwähnten Formeln

$$\frac{v}{u+v} = n,\ u+v=\lambda,\ u=(1-n)\lambda,\ v=n\lambda,$$

u und v berechnen. Wir erhalten dann den Molekulardurchmesser des Lösungsmittels, wenn wir in der Formel

$$\delta = \frac{d'\sqrt{v'} - d\sqrt{v}}{\sqrt{v} - \sqrt{v'}}$$

für v' und v die Werthe u und v einsetzen.

Ein zweiter Weg δ zu bestimmen, wäre folgender. Wir wissen, dass die Leitungsfähigkeit einer Lösung gleich ist

$$L = c\,(v+u),$$

wobei wir L in beliebigem Masse ausdrücken können, da c eine beliebige Constante ist. Für einen zweiten Elektrolyten finden wir

$$L_1 = c\,(v_1 + u_1).$$

Daraus folgt

$$\frac{L}{L_1} = \frac{v+u}{v_1+u_1}.$$

Wenn wir nun die Molekulardurchmesser der vier Jonen, welche wir hier haben, kennen und sie mit d, d' und d'_1 bezeichnen, so können wir auch setzen

$$\frac{L}{L_1} = \frac{\frac{1}{(d+\delta)^2} + \frac{1}{(d'+\delta)^2}}{\frac{1}{(d_1+\delta)^2} + \frac{1}{(d_1'+\delta)^2}}.$$

Aus dieser Gleichung liesse sich nun δ berechnen, ohne dass man die Überführungszahlen der Jonen zu kennen braucht. Aus praktischen Gründen dürfte aber die erste Methode empfehlenswerther sein, da man bei der Berechnung des δ auf eine Gleichung sechsten Grades stösst, deren Auflösung sehr langwierig sein würde. Jedoch in dem Falle, dass man zwei Salze wählt, die ein

gemeinsames Jon besitzen, führt auch die letzte Methode leicht zum Ziele, da dann die Gleichung für δ nur vom vierten Grade ist, folglich eine allgemeine Lösung zulässt.

Leider konnte ich Überführungszahlen oder Leitungsfähigkeiten von anderen Lösungen als solchen in Wasser nicht finden. Die Arbeiten, welche in Bezug auf Leitungsfähigkeiten und Überführungszahlen von Lösungen in Alkohol gemacht wurden, konnte ich nicht benützen, da ja der Alkohol nicht für sich, sondern stets mit einem gewissen Wassergehalte auftritt, dessen Einfluss auf keinen Fall vernachlässigt werden kann.

Jedenfalls ist es von Vortheil, von einer möglichst grossen Zahl von Körpern die molekulare Grösse zu bestimmen, was einerseits durch die Bestimmung jetzt noch unbekannter relativer Geschwindigkeiten der Jonen in Wasser, anderseits durch die Ermittelung der Uberführungszahlen von Jonen, deren molekulare Grösse wir bereits kennen, in anderen Flüssigkeiten als Wasser ermöglicht würde. Die zuerst genannten Untersuchungen würden dann die molekularen Grössen der Jonen ergeben, die letzteren die molekularen Grössen der als Lösungsmittel benützten Flüssigkeiten.

Untersuchungen über Papaverin.

(V. Abhandlung.)

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Der Wunsch, die in meiner III. Abhandlung[1] gleichen Namens kurz beschriebene Dimethoxylcinchoninsäure eingehender zu studiren, veranlasste mich, neue Oxydationsversuche mit Papaverin auszuführen, um ein Verfahren ausfindig zu machen, nach welchem die Ausbeute an diesem interessanten Spaltungsproducte eine bessere würde, als dies bei den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen, die immer nur sehr geringe Mengen davon ergeben hatten, der Fall gewesen ist.

Zu diesen Versuchen kam eine neue Sendung des Alkaloids zur Anwendung, die ich nicht selbst gereinigt hatte, sondern die auf meinen Wunsch in der Fabrik von Merck nach dem von mir selbst früher verwendeten Verfahren von den Begleitern befreit worden ist. Das Präparat zeigte alle Kriterien vollkommener Reinheit und eine Analyse führte zu den von der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ geforderten Procentzahlen.

0·2420 Grm. Substanz gaben 0·6259 Grm. Kohlensäure und 0·1413 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$
C	70·53	70·78
H	6·49	6·21

Ich habe dies neuerdings für diese frisch bezogene Quantität des Alkaloids zu constatiren Anlass genommen, weil Hesse[2]

[1] Monatshefte f. Chem. VI, Seite 964.

[2] Fehling's Handwörterbuch.

meint, es müsse bei jedesmaliger Darstellung von Papaverin aus Opium erst besonders durch eine Analyse festgestellt werden, ob das erhaltene Product Papaverin, sein „angebliches Pseudopapaverin" oder ein Gemenge Beider sei. Dem gegenüber steht also fest, dass auch bei dieser, in der Merck'schen Fabrik ausgeführten Darstellung der absolut reinen Base nur Papaverin von der Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_4$ erhalten worden ist.

Seither hat übrigens auch Plugge,[1] der Papaverin nach einer neuen, von ihm ersonnenen Methode dargestellt, respective von den anderen Opiumalkaloiden getrennt hat, bei zahlreichen Analysen der Base, des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes die von mir vertheidigte Formel bestätigt gefunden und dasselbe gilt von einem Präparate, das ihm von de Vriy zur Verfügung gestellt worden war, ein Umstand, der eine weitere erfreuliche Bestätigung meiner Behauptung ist.

---

52 Grm. Papaverinchlorhydrat wurden in zwei Partien in folgender Weise oxydirt: 26 Grm. des Salzes wurden in $1^3/_4$ Liter Wasser gelöst und mit 100 Grm. übermangansaurem Kalium in 5 Liter Wasser successive versetzt. Die Temperatur wird bei circa 50° erhalten und von Zeit zu Zeit so viel Salzsäure tropfenweise zugesetzt, dass die Lösung neutral bleibt. Nachdem vollkommene Entfärbung eingetreten ist, wird von ausgeschiedenen Manganoxyden filtrirt, das wässerige Filtrat mit Salzsäure angesäuert und zehnmal mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterlässt einen geringen krystallinischen Rückstand, der mit etwas brauner Schmiere durchtränkt ist. Er besteht aus Oxalsäure, Hemipinsäure, sehr geringen Mengen Veratrumsäure, enthält ausserdem aber eine, in verdünntem Alkohol schwerer als die genannten, lösliche Säure, deren Schmelzpunkt über 300° liegt, die aber bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nicht untersucht werden konnte, da nur etwa Ein Centigramm davon zur Verfügung stand.

---

[1] Archiv der Pharmacie. XXV. Bd. Heft 10.

Der Braunsteinniederschlag wurde nun in Wasser suspendirt und mit gasförmiger, schwefliger Säure in Lösung gebracht; es bleibt eine ziemlich grosse Menge eines gelben Niederschlages ungelöst, der abfiltrirt und mit heisser, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen wird. Diese nimmt ziemlich viel auf und nach dem Erkalten krystallisirt eine gelb gefärbte Verbindung in Nadeln aus, die als salzsaures Papaveraldin leicht erkannt wurde. Nach dem Eindampfen und abermaligen Erkalten der Mutterlaugen wurde hievon noch eine Fraction erhalten, die aber, wie sich später herausstellte, mit der, dem salzsauren Papaveraldin sehr ähnlich sehenden, Salzsäureverbindung der Dimethoxylcinchoninsäure vermischt war, die auch noch im reinen Zustande als dritter Anschuss erhalten wurde. Die Trennung der beiden Substanzen macht keine Schwierigkeit. Es wurden so etwa 10 Grm. Papaveraldin und 6 Grm. Dimethoxylcinchoninsäure gewonnen, eine Ausbeute, welche zwar keine glänzende, aber in Bezug auf Dimethoxylcinchoninsäure eine bedeutend bessere ist, als es bei den früheren Oxydationsverfahren der Fall gewesen ist. Es konnten nun einige Versuche zur näheren Charakterisirung dieser Substanz unternommen werden.

Die Salzsäure hatte nicht den ganzen aus dem Braunstein abgeschiedenen Niederschlag gelöst, es blieb eine voluminöse, schwach braungelb gefärbte, krystallinische, stickstoffhältige Substanz zurück, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Ligroin, Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, selbst bei Siedehitze, sehr schwer löslich ist. Durch relativ sehr grosse Mengen Alkohol konnte sie bei Siedehitze in Lösung gebracht werden und sie schied sich beim Erkalten in Gestalt sehr feiner, kaum gefärbter Nadeln aus, die sich zu kleinen, kugelförmigen Aggregaten gruppiren und am Filter einen voluminösen dichten Filz bilden. Die Substanz schmilzt über 320°, lässt sich unzersetzt sublimiren, wobei sie in feinen, zarten, blendend weissen Nädelchen erhalten wird. Von Kalilauge und Ammoniak wird sie in der Kälte nur bei Anwendung concentrirter Lösungen und nach sehr langem Stehen gelöst, hingegen genügt kurzes Erwärmen am Wasserbade, um sie vollständig in Lösung zu bringen. Durch Säurezusatz wird aber der Körper nicht wieder gefällt. Kohlensaures Natrium

löst die neue Verbindung nicht auf; concentrirte Schwefelsäure nimmt sie leicht mit schön dunkelgelber Farbe auf; Wasser fällt sie unverändert wieder aus; selbst wenn die Lösung einige Zeit im Wasserbade erwärmt worden war, wird beim Verdünnen noch ein Theil abgeschieden. Heisser Eisessig ist ein Lösungsmittel, welches viel von der neuen Substanz aufzunehmen vermag. In kochendem Wasser ist sie in sehr geringer Menge löslich, die Lösung reagirt neutral und scheidet beim Erkalten kleine Nädelchen aus; sie fluorescirt nicht, während die alkoholische Lösung starke, blaue Fluorescenz zeigt.

Die Analysen dieses Körpers, dessen Bildung in kleiner Menge ich schon früher einmal bei der Oxydation von Papaverin in schwefelsaurer Lösung beobachtet hatte, führten zur Formel $C_{10}H_9NO_4$.

I. 0·2157 Grm. Substanz gaben 0·4549 Grm. Kohlensäure und 0·0931 Grm. Wasser.

II. 0·2243 Grm. Substanz gaben 0·4743 Grm. Kohlensäure und 0·0917 Grm. Wasser.

III. 0·2475 Grm. Substanz gaben 0·5187 Grm. Kohlensäure und 0·0997 Grm. Wasser.

IV. 0·4021 Grm. Substanz gaben bei $B=752·2$ und $t=25°$ $V=25$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	57·51	57·66	57·69	—	57·97
H	4·79	4·54	4·46	—	4·34
N	—	—	—	7·01	6·76

Diese Substanz hat ein eigenthümliches Verhalten; wie bereits erwähnt, löst sie sich nicht in verdünnten Mineralsäuren, sie hat daher keine basischen Eigenschaften und auch die Säurenatur ist äusserst wenig ausgesprochen, da sie ja von Ammoniak und Kalilauge nicht ohne Weiteres aufgenommen wird. Erwärmt man mit Kalilauge am Wasserbade, so erfolgt zwar sehr leicht Auflösung, durch Säurezusatz wird aber die ursprüngliche Sub-

stanz nicht wieder gefällt und beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit entweicht Ammoniak. Aus der angesäuerten Flüssigkeit kann durch Äther eine schön krystallisirende Säure ausgeschüttelt werden, die alle Eigenschaften der Hemipinsäure zeigt. Durch einen Versuch mit gewogenen Mengen wurde der Verlauf dieser Zersetzung quantitativ verfolgt. 0·6950 Grm. Substanz wurden in einem Kölbchen mit Kalilauge versetzt und die Flüssigkeit destillirt. Das Destillat wurde in einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Peligot'schen Absorptionsapparate aufgefangen. Nachdem der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen war, wurde mit Wasser verdünnt und nochmals destillirt und diese Operation noch ein drittesmal wiederholt. Die vereinigten Destillate wurden in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Die Menge des gebildeten salzsauren Salzes betrug 0·1438 Grm. Um sicherzustellen, dass es wirklich Salmiak war, wurde es in das Platindoppelsalz überführt.

0·3127 Grm. Platindoppelsalz gaben beim Glühen 0·1368 Grm. Platin.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $2(NH_4Cl)+PtCl_4$
Pt.....	43·75	43·89

Es geht hieraus hervor, dass die bei der Zersetzung der neuen Verbindung mit Kalilauge entstehende flüchtige Base thatsächlich reines Ammoniak ist.

Der alkalische Rückstand der Destillation wurde nun mit Salzsäure sauer gemacht und sechsmal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Destillationsrückstand des Ätherauszuges wurde mit Alkohol in eine gewogene Platinschale gespült und nach dem Trocknen bei 100°, gewogen. Er betrug 0·7586 Grm. Diese Substanz hat alle Eigenschaften der Hemipinsäure, sie lässt sich sublimiren, ihr Blei-, Silber- und Eisensalz zeigen das bekannte Verhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz, wie sie durch Äther extrahirt worden war, wurde, ohne dass eine weitere Reinigung vorgenommen worden wäre.

bei 179—180° [1] beobachtet; die Verflüssigung erfolgt unter Aufschäumen. Bei längerem Erhitzen auf die Temperatur des Schmelzpunktes bildet sich das bei 166—167° schmelzende Anhydrid. Ausserdem wurde auch noch durch eine Analyse der nicht weiter gereinigten Substanz festgestellt, dass der vorliegende Körper reine Hemipinsäure ist.

0·2546 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4959 Grm. Kohlensäure und 0·1005 Grm. Wasser.

---

[1] In einer vor Kurzem veröffentlichten sehr interessanten Arbeit: „Über die Berberisalkaloide" (Archiv der Pharmacie, Bd. CCXXV. Heft 4, Seite 168) theilt E. Schmidt mit, dass er als Oxydationsproduct des Berberins eine Säure erhalten habe, die in allen ihren Eigenschaften und auch in jenen der Derivate die vollkommenste Übereinstimmung mit der Hemipinsäure aus Narcotin, beziehungsweise ihren Derivaten zeigt, sich aber durch einen erheblich tiefer liegenden Schmelzpunkt (161—162° statt 180 bis 181°) von dieser unterscheidet. Um sich Sicherheit über Verschiedenheit oder Identität der beiden Säuren verschiedener Provenienz zu verschaffen, hat Schmidt sich selbst Hemipinsäure aus Narcotin dargestellt und hat im Gegensatze zu den bisherigen Beobachtern auch für diese den tiefer liegenden Schmelzpunkt gefunden, so dass er zu dem Schlusse kömmt, die beiden Säuren seien identisch. Es ist feststehend, dass die von mir aus Papaverin erhaltene Hemipinsäure mit jener aus Narcotin und somit auch mit jener aus Berberin identisch ist. Was nun den Schmelzpunkt der Hemipinsäure betrifft, so kann ich nicht umhin, zu betonen, dass ich bei den sehr zahlreichen Schmelzpunktbestimmungen, die ich von derselben im Laufe der letzten Jahre zu machen Gelegenheit hatte, nie einen so niederen beobachtet habe, wie ihn Schmidt gefunden. Selbst nicht ganz reine Säure, wie ich sie oft in Händen hatte, schmilzt über 170° und verräth ihre Unreinheit schon dadurch, dass ein Aufschäumen erst bei weiterem Erhitzen der bereits flüssig gewordenen Probe zu bemerken ist, während das reine Präparat im Momente des Schmelzens unter Aufschäumen Wasser abgibt. Dass der Schmelzpunkt der Hemipinsäure übrigens innerhalb enger Grenzen abhängig ist von der Schnelligkeit des Erhitzens bei der Bestimmung, darauf hat bereits Wegscheider (Monatshefte III, 351) aufmerksam gemacht und ich selbst habe es (Monatshefte, VI, 380) bestätigt. Ich möchte daher doch glauben, dass Schmidt's Säure nicht rein gewesen ist, und dies um so mehr, als er von einem Aufschäumen während des Schmelzens nichts erwähnt und halte den Schmelzpunkt 180—181° für reine bei 100° getrocknete Hemipinsäure fest. Ich befinde mich hierin in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Wegscheider und Liebermann, die erst in letzter Zeit sich mit der Hemipinsäure beschäftigt haben.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C.....	53·12	53·10
H	4·38	4·42

Die Zersetzung der neuen stickstoffhältigen Substanz erfolgt also, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, glatt und quantitativ nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_9NO_4+2H_2O=C_{10}H_{10}O_6+NH_3;$$

denn hienach hätten aus 0·6950 Grm. Substanz der Theorie nach entstehen sollen: Hemipinsäure 0·7518 Grm. und Ammoniak 0·0570 Grm., während gefunden wurden: Hemipinsäure 0·7390 Grm. und Ammoniak 0·0562 Grm.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die beschriebene neue Substanz ein Abkömmling der Hemipinsäure ist und aus Einem Molekül dieser und Einem Molekül Ammoniak durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entstanden gedacht werden kann. Sie ist gewiss nicht ein directes Oxydationsproduct des Papaverins, sondern entsteht in Folge eines secundären Processes aus Ammoniak und dem aromatischen Reste des Alkaloids, an welchem noch Ein Kohlenstoffatom des mit diesem verknüpften Chinolinrestes hängt, in einem nicht ermittelten Stadium der Oxydation.

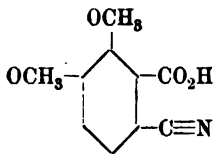
In der neuesten Literatur finden sich nun zwei Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_4$ beschrieben, welche Beide von C. Liebermann[1] aus Opiansäure und Hydroxylamin unter abweichenden Umständen dargestellt worden sind und beide mit Kalilauge sich in Hemipinsäure und Ammoniak in gleicher Weise, wie die von mir entdeckte Verbindung zerlegen. Beide Liebermann'schen Substanzen sind gewiss verschieden von der vorstehend beschriebenen, was schon durch den Schmelzpunkt allein erwiesen ist, welcher für meinen Körper über 320°, für die Liebermann'schen bei 228—230°, respective 114—115° liegt. Im Übrigen zeigt die neue Substanz, abgesehen von der gleichen Art der Umsetzung mit Kali, auch noch andere sehr ähnliche Eigenschaften wie der höher schmelzende Liebermann'sche

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XIX, Seite 2278 u. 2923.

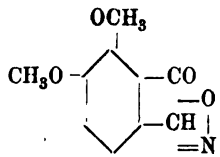
Körper, der, da er auch durch Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak erhalten werden konnte, als Hemipinimid aufgefasst wird. Dies gilt von den Löslichkeitsverhältnissen, der Sublimirbarkeit, der Fluorescenz. In Einem Punkte fand ich aber das Verhalten verschieden. Während Liebermann's Hemipinimid, mit alkoholischer Kalilauge verrieben, sich zuerst darin löst, um dann wieder als Hemipinimidkalium abgeschieden zu werden, das, durch Alkohol vom überschüssigen Kalihydrat befreit, in Wasser löslich ist und mit salpetersaurem Silber sich zu Hemipinimidsilber umsetzt, zeigt meine Verbindung bei gleicher Behandlung folgendes Verhalten: Mit kaltem alkoholischem Kalihydrat verrieben, verflüssigt sie sich nicht; es ist aber an der Veränderung des Aussehens doch zu erkennen, dass eine Kaliumverbindung sich gebildet hat; diese wurde abfiltrirt und mit kaltem absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Der Niederschlag wird nun mit kaltem Wasser übergossen, welches aber sofort stark alkalische Reaction annimmt, während der ursprüngliche Körper $C_{10}H_9NO_4$, wie durch den Schmelzpunkt constatirt wurde, sich wieder abscheidet. Die Kaliumverbindung meiner Substanz ist demnach viel weniger beständig als die des Liebermann'schen Hemipinimids.

Für eine aus Opiansäure und Hydroxylamin gebildete Verbindung $C_{10}H_9NO_4$, welche durch Wasseraufnahme in Hemipinsäure übergeht, kommen nach Liebermann[1] folgende vier Constitutionsformeln in Betracht.

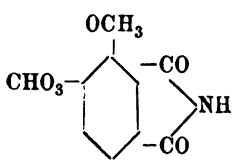
I.



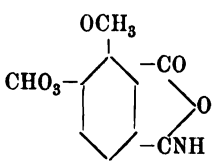
II.



III.

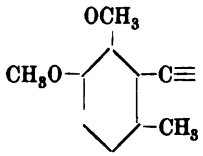


IV.



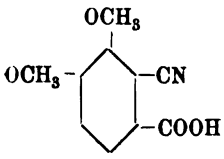
[1] L. c.

Dem Liebermann'schen Opianoxymsäureanhydrid kommt höchst wahrscheinlich die Formel II, seinem Hemipinimid III oder IV zu, wobei übrigens IV mehr Wahrscheinlichkeit haben dürfte. Für das Hemipinisoimid, wie ich meinen neuen Körper vorläufig nennen will, welches nicht aus Opiansäure und Hydroxylamin dargestellt worden ist, sondern das aus einem aromatischen Reste von nachstehend ausgedrückter Constitution während

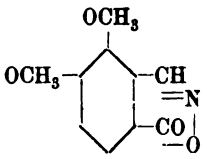


einer Oxydation entsteht, bei welcher auch Ammoniak gebildet wird, sind wegen der Ungleichwerthigkeit der beiden mit dem Benzolreste verknüpften Kohlenstoffatome noch nachstehende Isomeriefälle zu berücksichtigen:

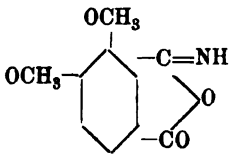
V.



VI.

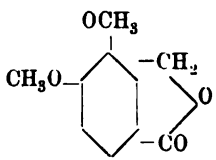


VII.



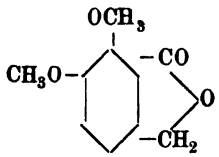
Formel I und V entfallen, da die ihnen entsprechenden Substanzen Säuren sind und dem Hemipinisoimid saure Eigenschaften abgehen. Wenn nun Opianoxymsäureanhydrid II, Hemipinimid IV ist, so bleibt für Hemipinisoimid zu entscheiden, ob es der Formel III, VI oder VII entsprechend zusammengesetzt ist.

Wie O. Salomon[1] nachgewiesen hat, lässt sich Liebermann's Hemipinimid in einen dem Mekonin isomeren Körper, den er Pseudomekonin nennt und der nachstehende Formel hat,



[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XX, S. 883.

überführen; wenn es gelänge, das Hemipinisoimid in gleicher Weise auf Mekonin



zurückzuführen, dann wäre für Ersteres wohl die der Formel VII entsprechende Constitution die wahrscheinlichste, die der Formel III correspondirende nicht ausgeschlossen.

Ich habe in dieser Richtung mit dem geringen, mir noch zur Disposition stehenden Materiale, nicht ganz 1 Grm., einen Versuch gemacht, der aber die Frage nicht zu entscheiden vermochte. Während nämlich nach Salomon Lösung erfolgt, wenn man 5 Theile Hemipinimid mit 9 Theilen Zinn und concentrirter Salzsäure kocht, habe ich unter Anwendung der doppelten Menge Zinns bei anhaltendem Kochen bis zur völligen Lösung des Zinns, höchstens Ein Drittel der angewandten Substanz in Lösung gebracht. Der Versuch soll demnächst wiederholt werden, sobald ich mir wieder Materiale beschafft haben werde.

Zur Kenntniss der Dimethoxylcinchoninsäure.

Diese Säure, welche bereits in der III. Abhandlung kurz beschrieben worden ist, wurde nun, soweit es das vorhandene Materiale gestattete, etwas eingehender untersucht. Wie bereits mitgetheilt, krystallisirt dieselbe aus Wasser in kleinen gelblichen Nadeln, die zwei Molekule Krystallwasser enthalten.

An der neuerdings erhaltenen Substanz wurde dies nochmals bestätigt.

0·2012 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4547 Grm. Kohlensäure und 0·0852 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$
C.....	61·63	61·80
H	4·71	4·72

I. 0·2343 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0309 Grm. Wasser.

II. 0·8526 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·1045 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4+2H_2O$
	I.	II.	
H_2O....	13·19	13·43	13·37

Die Säure schmilzt bei 205° unter stürmischer Kohlensäureentbindung. Mit Eisenchlorid färbt sie sich unter schwacher Trübung gelbroth, sie reagirt aber nicht mit Eisensulfat, wie auch zu erwarten war, da nach einer von Skraup[1] gemachten Zusammenstellung, in der Pyridin- und Chinolinreihe erfahrungsgemäss nur solche Säuren mit Eisenvitriol eine Farbenreaction liefern, bei welchen die Carboxylgruppe in der α-Stellung zum Stickstoff sich befindet. Die Salze dieser Säure, wie sie durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Kupfer, salpetersaurem Silber erhalten werden, sind voluminöse, gelatinöse Niederschläge, die sich schwer filtriren und auswaschen lassen, die auch nach längerem Erwärmen oder Kochen in der Flüssigkeit nicht krystallinisch werden. Es musste deshalb von der Analyse derselben abgesehen werden.

Chlorhydrat. Wird die freie Säure in heisser, verdünnter, aber überschüssiger Salzsäure gelöst, so scheidet sich die Salzsäureverbindung beim Erkalten in schönen, seideglänzenden, dünnen Nadeln ab. Werden dieselben abfiltrirt, so zeigt sich die Verbindung lufttrocken bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, sie zersetzt sich aber sofort, wenn sie mit kaltem Wasser übergossen wird; auch bei höherer Temperatur gibt sie nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure ab, und wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird, bleibt schliesslich reine Dimethoxylcinchoninsäure zurück.

I. 0·6287 Grm. Substanz verloren bei 130° auf Gewichtsconstanz erhitzt 0·1430 Grm. an Gewicht.

II. 0·3231 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·1609 Grm. Chlorsilber.

---

[1] Monatshefte f. Chem. VII, S. 210.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4HCl+2H_2O$
	I.	II.	
$HCl+2H_2O$	22·77	—	23·70
HCl	—	12·66	11·94

Platinchloriddoppelsalz. Wenn man eine Lösung von Dimethoxylcinchoninsäure in überschüssiger Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so entsteht keine Fällung; wenn man dann die Flüssigkeit ziemlich stark eindampft, so scheiden sich hellgelb gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln des Doppelsalzes aus. Es ist aber sehr schwer, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, da es einerseits ziemlich leicht löslich, andererseits leicht zersetzlich ist; wäscht man nämlich mit Salzsäure, zur Entfernung überschüssigen Platinchlorides, so erhält man bei den Analysen zu hohen Kohlenstoff, zu kleine Platinmengen; wenn das Waschen nicht so lange fortgesetzt wird, so findet man wieder zu viel Platin. So habe ich bei mehreren Analysen, für Platin, an dem bei 105° getrockneten Doppelsalze, Zahlen erhalten, die zwischen folgenden Grenzwerthen lagen: 20·10% und 24·17%, während das reine wasserfreie Salz 22·24% Platin enthalten soll. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass man eine reine Verbindung erzielen würde, wenn man mit grösseren Quantitäten zu arbeiten in der Lage wäre.

Erhitzen über den Schmelzpunkt.

0·7363 Grm. bei 105° getrockneter Säure wurden in einer Eprouvette im Ölbade auf 210° erhitzt; als die stürmische Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde aus dem Bade entfernt und der dunkel gefärbte, dickflüssige Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, worin er sich bis auf einen kleinen Rest in der Kälte leicht löste. Die in einem Geissler'schen Kohlensäureapparate absorbirte Kohlensäure betrug 0·1194 Grm.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für CO_2 in $C_{12}H_{11}NO_4$
CO_2	16·21	18·88

Die Salzsäurelösung des Rückstandes wurde, da sie dunkelgelb gefärbt war, mit Thierkohle gekocht und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt, wobei sich ein in kleinen, hell orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz ausschied. Wie die Analyse desselben beweist, ist es das Platinchloriddoppelsalz des Dimethoxylchinolins, welches ich bereits beschrieben habe.[1]

0·3500 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0859 Grm. Platin.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt.....	24·54	24·69

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Dimethoxylcinchoninsäure wurde durch zwei Stunden am aufsteigenden Kühler mit concentrirter überschüssiger Jodwasserstoffsäure gekocht, dann der beim Erkalten ausgeschiedene gelbe Niederschlag und die Flüssigkeit in eine Glasschale gespült und diese bis zur vollständigen Vertreibung des Jods, unter zeitweisem Zusatz von Wasser, im Dampfbade erhitzt. Der Rückstand wurde in kohlensaurem Natrium gelöst, worin er übrigens nicht allzu leicht löslich ist; die Lösung ist braun, mit einem Stich ins Grüne gefärbt. Durch Salzsäure wird der Niederschlag wieder ausgefällt und dann mit Wasser gewaschen, bis keine Salzsäure mehr nachweisbar ist. Er stellt so ein hellgelbes, in Wasser beinahe unlösliches Pulver dar, das keine deutliche krystallinische Structur hat. Wie die Analyse beweist, sind durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure beide Methyle der Dimethoxylcinchoninsäure abgespalten worden; die neue Substanz ist eine Dioxycinchoninsäure.

0·2251 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4769 Grm. Kohlensäure und 0·0669 Grm. Wasser.

[1] Monatshefte f. Chem., VII, S. 494.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_4$
C.....	57·78	58·05
H	3·30	3·41

Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine violette Färbung, mit Eisensulfat eine gelbrothe, was im Widerspruche steht mit der angeführten, von Skraup beobachteten Regelmässigkeit. Die neue Substanz schmilzt bei 221° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie hat die Eigenschaft, in allen ihren Verbindungen gelb gefärbt zu sein; so sind die Salze des Ammoniums, Natriums, Kaliums intensiv gelb gefärbte krystallinische, während die durch Umsetzung des Ammonsalzes mit schwermetallischen Salzen erhaltenen, durchwegs gelbe, gelatinöse Niederschläge sind, die auch beim Erwärmen nicht krystallinisch werden. Das Calcium- und Barium-salz lässt sich gut filtriren und stellt, nach dem Trocknen, ein gelbes amorphes Pulver dar; das gelbe flockige Kupfersalz ist sehr voluminös und trocknet zu einer beinahe schwarzen Masse ein.

Die Eigenschaft, gelbe Verbindungen zu liefern, hat die Dioxycinchoninsäure gemein mit der ihr nahestehenden Oxycinchoninsäure, die Weidel[1] aus β-Sulfocinchoninsäure durch Schmelzen mit Kali erhalten und als β-Oxycinchoninsäure beschrieben hat, die gleichzeitig von Skraup[2] durch Abspaltung der Methylgruppe von der Chininsäure dargestellt und eben wegen der Eigenschaft, gelbe Verbindungen zu liefern, Xanthochinsäure genannt worden ist. Auch sonst hat die Dioxycinchoninsäure in den Löslichkeitsverhältnissen viel Ähnlichkeit mit der genannten Säure; auch sind die Salze beider Säuren sehr schwer löslich. Das Ammonsalz, das die wässerige Lösung dunkelbraun färbt, zersetzt sich beim Erwärmen derselben und die unveränderte Säure fällt aus. Die Chlorverbindung der Dioxycinchoninsäure, die ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, stellt schöne, glänzende Nadeln dar, die grüngelb gefärbt sind.

---

[1] Monatshefte f. Chem., II, S. 571.

[2] Monatshefte f. Chem., II, S. 601.

Die Verbindung zersetzt sich sofort, wenn sie mit Wasser übergossen wird.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser Säure und ihrer Derivate soll in einer nächsten Abhandlung gegeben werden.

Zur Kenntniss des Dimethoxylchinolins.

In einer vorausgegangenen Abhandlung[1] habe ich mitgetheilt, dass sich Papaveraldin durch sehr kurze Einwirkung wasserhältigen, geschmolzenen Ätzkalis glattauf in Veratrumsäure und Dimethoxylchinolin spalten lässt. In vorliegender Arbeit habe ich nun nachgewiesen, dass, wie zu erwarten war, dasselbe Dimethoxylchinolin auch beim Erhitzen der Dimethoxylcinchoninsäure entstehe. In beiden Fällen wurde nur das Platindoppelsalz dieser neuen Base dargestellt und analysirt. Ich habe nun eine etwas grössere, immerhin aber nicht grosse Quantität derselben dargestellt, um noch einige ihrer Derivate zu studiren. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch versucht, die Spaltung des Papaveraldins durch stundenlanges Kochen desselben mit concentrirtem alkoholischem Kali zu bewirken, ein Ziel, welches nicht erreicht wurde, indem eine merkbare Einwirkung auf diese Weise nicht stattfindet, so dass ich wieder zu dem früheren Verfahren des Eintragens in geschmolzenes Kali zurückgekehrt bin.

Bekanntlich haben Königs und Nef[2] vor Kurzem die Thatsache constatirt, dass die von ihnen entdeckten *Py*-3-Phenolchinoline in der Kalischmelze nicht in ähnlicher Weise gespalten werden, wie ich es mit dem Papaverin und Papaveraldin als besonders leicht durchführbar fand, die ja Derivate desselben Phenylchinolins sind. Es ist dies in der That ein auffallendes Verhalten, wenn auch möglicherweise der grösseren Anzahl von Seitenketten im aromatischen Kerne des Papaverins und Papaveraldins ein solcher Einfluss zugeschrieben werden könnte. Immerhin, und darin scheinen die genannten Herren meine Auffassung zu theilen, ist die von ihnen entdeckte interessante Thatsache, gegenüber den zahlreichen Argumenten, die ich zur Stütze der von mir aufgestellten Papaverinformel beigebracht habe,

[1] Monatshefte f. Chem., VII, S. 493.

[2] Ber. d. d. chem. Ges., XX, S. 622.

nicht im Stande, diese Formel irgendwie zweifelhaft zu machen. Die unbestreitbare Thatsache, dass dem Papaverin eine der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entsprechende Zusammensetzung zukömmt, lässt sich mit dem ebenfalls sichergestellten Factum, dass bei der Oxydation des Papaverins Hemipinsäure entsteht, nur unter Zugrundelegung der genannten Constitutionsformel vereinbaren. In meiner nächsten Publication sollen übrigens die Resultate von Versuchen mitgetheilt werden, die ich auszuführen im Begriffe bin und die zum Zwecke haben, direct aus Papaverin das ihm zu Grunde liegende, durch die Untersuchungen von Königs und Nef[1] bekannt gewordene γ-Phenylchinolin darzustellen.

Chlorhydrat. Das aus der wässerigen Lösung der Kalischmelze des Papaveraldins durch Äther extrahirte Dimethoxylchinolin löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure; beim Eindunsten bleiben weisse Spiesse zurück, die an der Luft weder verwittern, noch zerfliessen, aber in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·6425 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·4180 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
HCl.....	16·54	16·18

Das Salz krystallisirt mit drei Molekülen Krystallwasser:

0·2473 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 106° 0·0458 Grm. an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl+3H_2O$
H_2O	18·52	19·25

Das Platinchloriddoppelsalz dieses Chlorhydrates ist bereits beschrieben; es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Pikrinsäureverbindung. Dieselbe entsteht, wenn alkoholische Lösungen von Dimethoxylchinolin und Pikrinsäure vermischt werden, desgleichen durch Umsetzung des Chlorhydrates

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XIX Seite 2427.

mit pikrinsaurem Ammon. Aus Alkohol, in dem es in der Hitze nicht allzu schwer löslich ist, umkrystallisirt, schiesst es beim Erkalten in Gestalt schöner, glänzender, citronengelber Nadeln an. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 218—220°; das Schmelzen erfolgt ohne Gasentwicklung.

0·3737 Grm. Substanz gaben bei $B=751$ Mm. und $t=26°$, 44·5 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$
N.....	14·19	13·40

Das Chromat entsteht durch Fällung des Chlorhydrates mit Kaliumbichromat. Es stellt einen gelben Niederschlag dar, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich orangegelbe Kryställchen aus, die unter Mikroskop rhombische Begrenzung zeigen. Bei längerem Stehen verändern sie am Lichte ihre Farbe.

0·4006 Grm. Substanz gaben 0·1031 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen

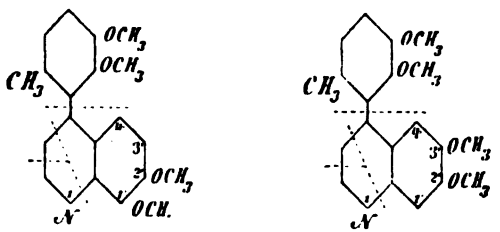
	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
CrO_3.....	33·80	33·60

In einer vor Kurzem publicirten Abhandlung[1] „Über ein neues Dimethoxylchinolin" habe ich der Vermuthung Ausdruck gegeben, dass die beiden Methoxyle im Dimethoxylchinolin aus Papaverin, benachbart und dass ihnen die Stellung (1′2′) oder (2′3′) zukommen dürfte, wenn Stickstoff (1) ist. Diese Vermuthung hat sich mir aus folgendem Grunde aufgedrängt: Bekanntlich habe ich bei der Behandlung des Papaverins mit schmelzendem Kalihydrat[2] als Hauptproducte der Zersetzung Dimethylhomobrenzchatechin, Protocatechusäure und Methylamin neben geringen Mengen Oxalsäure und anderen Producten

[1] Monatshefte f. Chem., VIII, S. 342.

[2] Monatshefte f. Chem., VII, S. 969.

erhalten, zu deren Untersuchung ich bisher noch nicht gelangt bin. Die Ausbeute an Protocatechusäure betrug ungefähr 30 Procent des angewandten Papaverins, ausserdem noch beträchtliche Mengen des Dimethylhomobrenzcatechins, dem ja dieselbe Stellung der Seitenketten, wie der Protocatechusäure zukommt, so dass es naheliegend war, in Erwägung zu ziehen, ob nicht die Quelle eines Theiles der Protocatechusäure der aromatische Theil des Chinolinkernes wäre. Unter Annahme der oben angeführten Stellungen für die diesem Chinoline angehörenden Methoxyle wäre die Bildung von Protocatechusäure aus demselben leicht verständlich, wie durch nachstehende Schemata verdeutlicht werden soll:



Aus diesem Grunde habe ich die Darstellung eines Dimethoxylchinolins aus Veratrumsäure[1] versucht, in der Hoffnung, es werde vielleicht das aus Papaverin erhaltene synthetisch gebildet werden. Dies ist nun nicht der Fall, denn, wie ich bereits in der citirten Abhandlung mitgetheilt habe und wie deutlicher aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich, sind die beiden Dimethoxylchinoline nicht identisch.

Dimethoxylchinolin.

Aus Papaverin.	Aus Veratrumsäure.
Chlorhydrat: Enthält 3 Mol. Krystallwasser.	Enthält 1 Mol. Krystallwasser.
Platinchloriddoppelsalz: Flache, hell orangegelbe Nadeln, wasserfrei.	Mikroskopische, feine, zu Rosetten angeordnete Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

[1] Monatshefte f. Chem. VIII. S. 324.

Aus Papaverin.	Aus Veratrumsäure.
Pikrinsäureverbindung: Schmelzp. 218—220 ohne Gasentwicklung.	Schmelzp. 257° unter stürmischer Zersetzung.
Chromat: hellgelbe Nadeln, zu Rosetten angeordnet.	Kryställchen mit rhombischer Begrenzung.

Aus den am angegebenen Orte entwickelten Gründen erscheint für das Dimethoxylchinolin aus Veratrumsäure die Stellung (1′2′) für die Methoxyle am wahrscheinlichsten. Wenn diese Gründe stichhältig sind und wenn auch die oben mitgetheilte Vermuthung bezüglich des Papaverins richtig ist, so müssten in diesem, sowie in allen aus dem Alkaloid dargestellten Spaltungsproducten die dem Chinolin angehörenden Methoxyle die Stellung (2′3′) haben.

Es wird mir hoffentlich in nächster Zukunft möglich sein, die Richtigkeit oder das Irrthümliche der vorgebrachten Ansichten zu erweisen. Zu diesem Zwecke habe ich nämlich die Oxydation der Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins zu studiren begonnen und werde auch ähnliche Versuche mit dem Dimethoxylchinolin ausführen, wodurch wohl die Bildung substituirter Amidobenzoesäuren zu erwarten ist, deren Constitution aufzuklären möglich sein wird.

Über Pyrenolin.

Von stud. chem. **Rudolf Jahoda.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Die Condensation der aromatischen Amine mit Glycerin und Schwefelsäure, nach der Angabe von Skraup, bildet ein bequemes Mittel zur Darstellung des Chinolins, seiner Substitutionsproducte und Homologen. Das Anilin liefert auf diese Art Chinolin, die substituirten Aniline, substituirte Chinoline; desgleichen Naphtylamine, die Naphtochinoline und Anthramin das Anthrachinolin.

Ich habe nun versucht, ob diese Condensation auch bei einem höheren Kohlenwasserstoff durchführbar ist. Ich ging zu diesem Zwecke von dem Pyren $C_{16}H_{10}$ aus.

Das Material stellte mir Herr Dr. Guido Goldschmiedt gütigst zur Verfügung, der es seinerzeit gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung über das Stuppfett aus Idria[1] in grösseren Quantitäten darstellte. Dasselbe war ein Mittelproduct der Verarbeitung und enthielt noch ziemlich grosse Mengen von Phenanthren, Idril und Chrysen. Die Trennung wurde durch fractionirtes Auskrystallisiren der Pikrinsäureverbindung aus Alkohol in der dort beschriebenen Weise vorgenommen.

Die ganze Menge wurde der Nitrirung mittelst verdünnter Salpetersäure nach Gräbe's[2] Vorschrift unterworfen. Hierbei konnte ein Schmelzen der Substanz unter Wasser, wie es Gräbe beschreibt, nicht wahrgenommen werden (obzwar genau dessen Vorschrift eingehalten wurde), was, wie sich später herausstellte, wohl darauf zurückzuführen ist, dass sich ungefähr zur Hälfte

---

[1] Monatshefte f. Chemie. Jänner 1881.

[2] Liebig Annalen. 158. S. 292.

Dinitropyren bildete. Dieser Umstand gab Veranlassung, auch dieses Product einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebnisse in einer folgenden Notiz beschrieben werden sollen.

Die Trennung der beiden Nitrokörper geschah durch Alkohol und Chloroform und ist nur sehr schwer vollständig durchzuführen, da nicht unerhebliche Quantitäten der Dinitroverbindung auch in Lösung gehen; sie ergab schliesslich gegen 30 Grm. Mononitropyren, das den Schmelzpunkt 146—149° zeigte und etwas mehr Dinitropyren, das erst über 160° sich zu bräunen anfing und über 240° noch nicht zum Schmelzen gebracht wurde.[1]

Das Mononitropyren wurde hierauf der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, wobei bekanntlich kein Zinndopelsalz entsteht; das entstandene salzsaure Amidopyren der Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure nach Skraup unterzogen

Am zweckmässigsten erwiesen sich dabei folgende Mengenverhältnisse: 10 Grm. Amidopyrenchlorhydrat, 4 Grm. Nitrobenzol, 40 Grm. Glycerin und 19 Grm. concentrirte Schwefelsäure. Das Gemenge wurde am Rückflusskühler erhitzt. Bei 160° tritt Verflüssigung der Masse ein, sowie eine nur eben bemerkbare Reaction. Die Masse wurde durch zwei Stunden in ruhigem Sieden erhalten, sodann mit Wasser verdünnt und durch einen Dampfstrom alles noch vorhandene Nitrobenzol entfernt.

Zur Abscheidung der Base wurde mit Äther überschichtet und doppeltkohlensaures Natron zugesetzt; hierauf ausgeschüttelt. Zur Zerlegung eignet sich das Natriumcarbonat aus dem Grunde besser als Kali, weil sich die ätherische Schichte sodann fast momentan von der wässerigen abtrennt, was bei Anwendung von Kali viele Stunden in Anspruch nimmt.

Der Verdunstungsrückstand ist sehr schön gelb gefärbt und zeigt deutlichen Geruch nach Chinolin. Um entstandene Mengen dieser Base zu entfernen, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der alkoholischen Lösung kann man direct mit Salzsäure das Chlorhydrat als gelbrothen Niederschlag ausfällen, der sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erwies. Durch Zerlegen mit Ammoniak wurde die freie Base abgeschieden.

---

[1] Monatshefte f. Chemie. Juli 1881.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt circa 60% der theoretisch berechneten Menge.

Ich habe diesen Körper, der zu dem Pyren in derselben Beziehung steht, wie das Chinolin zum Benzol, Pyrenolin genannt.

Ganz reines Pyrenolin ist sehr schön gelb gefärbt, hält sich an der Luft, sowie auch in directem Sonnenlicht unverändert. Aus concentrirter heisser alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in prachtvoll goldgelben glänzenden Krystallschuppen aus. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich die Base in schönen stark glänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen von nicht geradlieniger Begrenzung aus. Sehr schön wird sie auch erhalten beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser, was zweckmässig auch zur Reinigung benützt werden kann.

In verdünnter Lösung zeigt das Pyrenolin eine prachtvoll grüne Fluorescenz, die der blauen des Amidopyren an Intensität nicht nachsteht.

Das Pyrenolin ist in der Kälte in Alkoholäther, Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Es scheidet sich aus ätherischer Lösung in sehr feinen mikroskopischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 152—153°

Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung dunkler und zeigt eine äusserst starke, grüne Fluorescenz. Dazu genügen die geringsten Spuren.

Die Analyse spricht in unzweideutiger Weise für die Formel $C_{19}H_{11}N$.

I. 0·1795 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5886 Grm. Kohlensäure und 0·0731 Grm. Wasser;

II. 0·2986 Grm. Substanz gaben bei 745·68 Mm. Barometerstand, bei 23° C. 16 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{11}N$
	I	II	
C	89·58	—	90·12
H	4·52	—	4·35
N	—	5·92	5·54

Das Pyrenolin bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, die Alle roth bis braunroth gefärbt sind; sie lösen sich meist in heissem Wasser.

Chlorhydrat: Die Base löst sich in überschüssiger Salzsäure mit tief dunkelrother Farbe und scheidet sich aus der Lösung in lebhaft gelbroth gefärbten mikroskopischen Nädelchen aus. Beim Kochen mit Wasser wird das Salz zerlegt.

Es löst sich in heissem Alkohol, wie auch in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°.

0·2650 Grm. Substanz gaben 0·7627 Grm. Kohlensäure und 0·0999 Grm. Wasser daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{11}NHCl$
C.....	78·48	78·74
H	4·19	4·15

Platindoppelsalz: Wird aus der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid als rother Niederschlag gefällt. In heissem Wasser ist das Platindoppelsalz nur sehr wenig löslich. Es schmilzt noch nicht bei 290°.

0·1468 Grm. Substanz im Vacuum getrocknet gaben 0·0310 Grm. Platin daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
Pt.....	21·12	21·48

Sulfat: Das Pyrenolin wurde in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem starken Einengen der Lösung schied sich das Sulfat in Form blassroth gefärbter mikroskopischer Nädelchen aus. Es löst sich leicht in Wasser, wenig aber in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt um 246°. Das Salz ist sehr hygroskopisch; es wird selbst auf der Wage schwerer; es scheint nach dem Trocknen bei 120° noch ein halbes Molekül Krystallwasser zu behalten.

0·1629 Grm. Substanz gaben 0·3784 Grm. Kohlensäure und 0·0635 Grm. Wasser somit in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{11}NH_2SO_4+\frac{1}{2}H_2O$
C	63·34	63·33
H	4·33	3·88

Die Pikrinsäureverbindung entsteht bei der Vereinigung der äquivalenten Mengen der Bestandtheile in alkoholischer Lösung. Sie fällt in Gestalt feiner mikroskopischer Nädelchen aus, die der Pikrinsäureverbindung des Pyrens in der Farbe sehr ähnlich sind. In kochendem Alkohol ist sie leicht löslich und fällt beim Erkalten der Lösung aus.

Bei 240° tritt Dunkelfärbung, über 260° Zersetzung ein.

I. 0·1619 Grm. Substanz gaben 0·3672 Grm. Kohlensäure und 0·0494 Grm. Wasser.

II. 0 3605 Grm. Substanz bei 750·2 Mm. Barometerstand und einer Temperatur von 17·5° gaben 36 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$
	I	II	
C..... ..	61·85	—	62·24
H	3·39	—	2·90
N	—	11·39	11·62

Das Pikrat eignet sich vortrefflich zur Reindarstellung der Base. Es wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Ammoniak zerlegt, wobei die Base nicht herausfällt, sondern erst nach dem Verdünnen des Alkohols mit Wasser sich in sehr reinem Zustande abscheidet.

Jodmethylat. Pyrenolin und Methyljodid wurden im molekularen Verhältnisse in ein Rohr eingeschlossen und dasselbe mehrere Stunden hindurch im Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct war dunkelroth gefärbt.

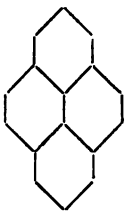
Es wurde mit Methylalkohol gekocht, wobei eine kleine Quantität unveränderten Pyrenolins ungelöst blieb. Die tiefrothe Lösung schied beim Erkalten das Jodmethylat aus; dasselbe wurde aus Methyljodid enthaltendem Methylalkohol umkrystallisirt.

Das Jodmethylat stellt tief dunkelrothe, mikroskopische Nadeln dar, die auch in Äthylalkohol löslich sind. Mit Wasser gekocht, tritt Zersetzung ein. Es schmilzt um 212°.

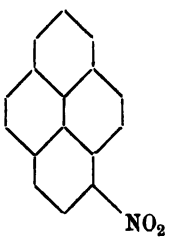
Zur Analyse wurde das Methylat bei 110° getrocknet. 0·2175 Grm. Substanz gaben 0·0797 Grm. Chlorsilber daher in 100 Theilen:

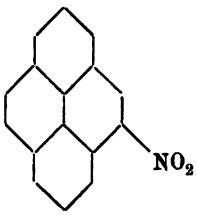
	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{11}NCH_3J$
J.....	32·43	32·16

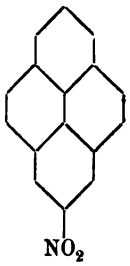
Nach den schönen Untersuchungen von Bamberger und Philip[1] kommt dem Pyren unzweifelhaft die Constitution zu, die durch nachstehende graphische Formel ihren Ausdruck findet.



Ein Kohlenwasserstoff von dieser Structur kann nach den herrschenden Anschauungen drei isomere Mononitroverbindungen geben. Die relative Stellung der NO_2 Gruppe in diesen von der Theorie vorausgesehenen Fällen ist durch nebenstehende Schemata gekennzeichnet.

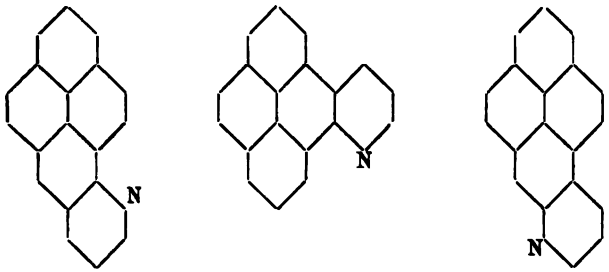






Durch Condensation der drei sich von diesen Nitroverbindungen ableitenden Amidoverbindungen mit Glycerin und Schwefelsäure können nur drei Basen von chinolinartiger Structur entstehen, und zwar:

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. XX. S. 367.



Eine Entscheidung, welche von den drei Formeln die wahrscheinlichste ist, konnte nur dann getroffen werden, wenn es gelänge durch zweckmässige Spaltung des Moleküls mittelst Oxydation die Stellung des Stickstoffatomes zu ergründen.

Es wurde zu diesem Zwecke mit dem ganzen Rest an Base, der 4 Grm. betrug, ein Oxydationsversuch gemacht, indem mit 7 Grm. einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung successive bei Wasserbadtemperatur behandelt wurde. Entfärbung trat nur äusserst langsam ein, gegen Ende sogar erst nach mehrere Stunden langem Erwärmen.

Hierauf wurde abfiltrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Einengen durch Alkohol vom schwefelsauren Kalium getrennt.

Die Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen gelb gefärbten Lack, der in Wasser gelöst, deutlich sauer reagirte und mit Kupferacetat eine schmutzig grüne Fällung gab.

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure wurde in der oben beschriebenen Form wieder ausgeschieden. Bei Behandlung mit Silbernitrat gibt sie einen weissen amorphen Niederschlag, der sich sehr rasch dunkel färbte. Die Quantität war selbst für eine einzige Verbrennung unzureichend. Es wurde auch aus dem Manganniederschlag beim Behandeln mit schwefliger Säure eine verhältnissmässig noch grosse Menge unveränderter Base zurückgewonnen, die aber nicht gestattete einen weiteren Versuch damit anzustellen.

Ich behalte mir jedoch vor, die Oxydationsversuche unter anderen Bedingungen wieder aufzunehmen, sobald es mir nur gelungen ist, neues Material zu sammeln.

Über Diamidopyren.

Von **Rudolph Jahoda.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Gelegentlich der Nitrirung des Pyrens wurde, wie schon oben erwähnt, eine nicht unbeträchtliche Menge von Dinitropyren erhalten; dasselbe wurde nach den Angaben von Goldschmiedt[1] gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahls Methode erforderte für 0·4357 Grm. Substanz 30·8 CC. Schwefelsäure vom Titer 1 CC. = 0.004862 Grm. H_2SO_4

in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
N = 9·82	9·59

Es wurde hierauf mit Zinn und Salzsäure reducirt, bis die Farbe der Verbindung nur noch schwach gelblich erscheint.

Das Diamidopyren bildet wie auch die Monamidoverbindung bei dieser Operation kein Zinndoppelsalz. Das Filtrat von dem Chlorhydrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingeengt; es schieden sich aus dem licht bernsteingelben Filtrat gelbe, feine Nadeln aus, die sich als das Chlorhydrat des Diamidopyren erwiesen.

0·1554 Grm. Substanz geben an Kohlensäure 0·4150 Grm. und an Wasser 0·0750 Grm. daraus

in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
C = 72·82	71·50
H = 5·36	5·21

[1] Monatshefte f. Chemie, Juli 1881.

Da somit die Löslichkeit des Chlorhydrates in Wasser erwiesen war, wurde die ganze Menge umzukrystallisiren versucht; es fand aber dabei sofort Dunkelfärbung und Abscheidung einer beträchtlichen Schmiere statt. An eine Reindarstellung auf diese Weise war nicht zu denken. Als bester Weg zur Gewinnung der Base eignet sich folgender:

Die Lösung wird mit Äther überschichtet und mit kohlensaurem Natron zerlegt. Nach dem Umschütteln geht die Base leicht, und bei genügender Menge Äther, vollständig in denselben über. Dieser wird abgegossen, reines Wasser zugesetzt und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach dem Umschütteln wird die wässerige Schichte tief dunkelroth gefärbt und das Sulfat bleibt zum grössten Theile (noch in sehr unreinem Zustande) in derselben suspendirt. Wird nun neuerdings kohlensaures Natron zugesetzt, wobei ein grosser Überschuss vermieden werden soll, so geht die Base wieder in Äther über, und an der Berührungsfläche bleibt ziemlich viel einer schwarzen Schmiere zurück. Diese wird entfernt, neues Wasser und neue Schwefelsäure zugesetzt und wie oben beschrieben verfahren.

Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis sich keine Schmiere mehr ablagert; es reichte dazu dieselbe Quantität Äther aus, da ja der Verlust nur ein sehr geringer ist.

Auch bietet diese Methode eine bedeutende Ersparniss an Zeit, da das lästige Abdestilliren des Äthers entfällt; es lässt sich somit die Operation sehr oft innerhalb einer Stunde ausführen.

Das schwefelsaure Diamidopyren fällt aus Äther ganz weiss heraus, wird aber beim Trocknen grau. Der Schmelzpunkt konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit aller dieser Diamidoverbindungen nicht bestimmt werden.

0·1401 Grm. Substanz im Vacuum getrocknet gaben 0.2993 Grm. Kohlensäure und 0·0608 Grm. Wasser in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(NH_2)_2H_2SO_4$
C	= 58·25	58·18
H	= 4·82	4·24

Das Sulfat ist in Wasser wie auch in Alkohol ganz unlöslich.

Das Diamidopyren selbst konnte wohl aus der Lösung des Chlorhydrates abgeschieden werden, war im Momente des Ausfallens sehr schön gelb gefärbt, um aber alsbald sich zu verschmieren, wozu auch alle Salze grosse Neigung haben, wofern sie nicht in ganz reinem Zustande sich befinden.

In verdünnter alkoholischer oder ätherischer Lösung zeigt das Diamidopyren eine prachtvolle, blaue Fluorescenz in fast noch höherem Grade als das Monoproduct.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

(II. Abhandlung.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. Habermann, k. k. technische Hochschule in Brünn.)

Von **M. Hönig** und **St. Schubert.**

(Mit 2 Tafeln und 3 Holzschnitten.)

Über Inulin.

Während von der Stärke bereits seit Langem verschiedene Zwischenstufen, die Dextrine, welche den Übergang dieses Kohlenhydrates in Zucker kennzeichnen, bekannt sind und namentlich im Laufe der letzten Jahre zum Gegenstande eines eifrigen Studiums gemacht wurden, ist vom Inulin, das mit Stärke so viele Analogien besitzt, bisher ein einziges derartiges Umwandlungsproduct, das sogenannte Laevulin, mit Sicherheit festgestellt und studirt worden, trotzdem, nach der Literatur dieses Gegenstandes zu schliessen, zahlreiche Forscher einzelne dextrinartige Modificationen des Inulins unter den Händen haben mussten.

So berichtet bereits Braconnot von einer in Wasser leicht löslichen Substanz, welche er durch Erhitzen des aus *Helianthus tuberosus* dargestellten Dahlins (Inulins) erhalten hat, späterhin Waltl von dem sogenannten Pyroinulin, welches aus über 100° C. erhitztem und geschmolzenem Inulin als pechartige, süssliche und leicht lösliche Masse erhalten wurde. Berzelius ferner vermochte durch längeres Erwärmen von Inulin auf 100° C. in letzterem einen durch Alkohol ausziehbaren braungefärbten Stoff neben einem in Alkohol unlöslichen, dextrinartigen Körper nachzuweisen, während Payen (1840) angibt, dass das Inulin bei 168° ohne Farbenveränderung schmelze und in eine isomere Modification übergehe, die in kaltem Wasser und selbst in Weingeist löslich sei.

Diesen Angaben widerspricht aber zum Theile Dragendorf[1], welcher aus bei 165° geschmolzenem Inulin weder durch Weingeist, noch durch Wasser Zucker oder eine dem Dextrin ähnliche Substanz gewinnen konnte, sondern das geschmolzene Inulin für unverändert und identisch erklärte mit seiner aus wässerigen Lösungen durch Eindampfen erhaltenen amorphen, leichtlöslichen Modification desselben. Dagegen gibt er die Bildung dextrinartiger Körper, des sogenannten Metinulins und Laevulins, beim Erhitzen von Inulin mit Wasser bei Zuhilfenahme verstärkten Druckes zu und stellt das Inulin und dessen Umwandlungsproducte in eine Parallele mit den Gliedern der Stärkereihe, welcher gemäss

dem Amylum	das Inulin,
dem Amidulin oder der löslichen Stärke	das Metinulin,
dem Dextrin	das Laevulin,
dem Traubenzucker	der Fruchtzucker

entspräche.

Von den beiden Umsetzungsproducten des Inulins, dem Metinulin und Laevulin, ist jedoch nur das letztere näher bekannt. Es wurde zuerst durch Ville und Joulie, später von Dubrunfaut und Popp in der Topinamburknolle nachgewiesen. Letzterer hielt den Stoff für isomer mit Rohrzucker und nannte ihn deshalb Synanthrose. Dragendorf, später Dieck und Tollens wiesen jedoch seine Dextrinnatur mit Sicherheit nach.

Nach Dieck und Tollens entspricht

dem Inulin	das Amylodextrin,
dem Laevulin	das Dextrin,
der Laevulose	die Dextrose,

während der unveränderten Stärke bis jetzt kein Analogon in der Inulinreihe gegenüberzustellen wäre.

Das sogenannte Inuloïd, eine Art lösliches Inulin, fand Popp[2] in den unreifen Knollen der Dahlien, des *Helianthus tuberosus* etc. Dasselbe scheint mit Dragendorf's Metinulin identisch zu sein und ist entschieden als eines der ersten Umwandlungsproducte des Inulins anzusehen.

---

[1] Materialien zu einer Monographie des Inulins, S. 73.

[2] Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 156, S. 190.

Wie aus der vorstehenden kurzgefassten Zusammenstellung der Literatur hervorgeht, gelangte man zur Kenntniss dextrinartiger Umwandlungsproducte des Inulins hauptsächlich durch Untersuchung pflanzlicher Organe, in welchen dieselben fertig gebildet enthalten sind, während auf die künstliche Darstellung dieser Körper, ähnlich wie bei der Stärke, bisher nur wenig Gewicht gelegt wurde.

Nachdem wir in unseren früheren Abhandlungen[1] gezeigt haben, dass nicht nur die Stärke, sondern auch die Cellulose und andere Kohlenhydrate, wie z. B. Traubenzucker, Galaktose etc., von denen bisher dextrinartige Abkömmlinge weniger bekannt waren, leicht in solche umgewandelt werden können, gingen wir nunmehr daran, auch vom Inulin ähnliche Körper darzustellen. Um zu denselben zu gelangen, versuchten wir zuerst, wie in den vorhergehenden Fällen, die Wirkung concentrirter Schwefelsäure in Anwendung zu bringen, in der Voraussetzung, auf diesem Wege zunächst Inulinschwefelsäure-Äther und aus diesen die einzelnen Innlinderivate zu erhalten. Wir vermochten jedoch auf diese Weise das gewünschte Ziel nicht zu erreichen.

Selbst bei Anwendung sehr niederer Temperaturen schwärzt sich das Inulin beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure, ohne sich jedoch in dieser vollständig zu lösen, und die verriebenen Massen liefern mit überschüssigem absolutem Alkohol versetzt unansehnliche dunkle Lösungen, aus denen selbst nach längerem Stehen keine Ätherschwefelsäuren zur Ausscheidung gelangen, noch auch mit Äther gefällt werden konnten.

Dagegen liefern die wässerigen Lösungen des mit Schwefelsäure behandelten Inulins nach dem Absättigen mit Baryumcarbonat durch Alkohol fällbare Barytverbindungen der Inulinschwefelsäure, denen wie den analogen Verbindungen der Cellulose, Stärke und des Traubenzuckers die allgemeine Formel $C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4 b\, a)_x$ zukommt.

Diese Barytsalze der Inulinschwefelsäure sind weisse, pulverförmige Körper, hygroskopisch und leichtlöslich in Wasser.

---

[1] Kais. Akad. d. Wiss. XCIV. Bd. II. 424, u. Monatshefte f. Chem. 1885, 708.

Ihre wässerigen Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes gleich dem Inulin nach links.

Bei näherer Untersuchung dieser Barytsalze ergab sich jedoch, dass dieselben, selbst bei sehr weitgehender fractionirter Fällung, nur schwer frei von unverändertem und mit in Lösung gegangenem Inulin oder dessen Derivaten erhalten werden konnten, so zwar, dass man aus den Rotationswerthen der Barytsalze keine Rückschlüsse auf die denselben zu Grunde liegenden Modificationen des Inulins zu ziehen vermochte. Dies, sowie der bereits erwähnte Umstand, dass die Ätherschwefelsäuren des Inulins wegen ihrer äusserst leichten Löslichkeit weder freiwillig aus ihren alkoholischen Lösungen ausfallen, noch durch Äther ausgeschieden werden konnten, machte es uns unmöglich, die bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Inulin entstehenden Producte näher zu untersuchen.

Nachdem auch, wie später gezeigt werden soll, bei Behandlung von Inulin mit verdünnten kochenden Säuren keine die directe Untersuchung ermöglichenden günstigen Resultate erzielt werden können, wurde ein weiteres Hilfsmittel, das zuerst bei der Stärke mit Erfolg benutzt wurde, nämlich der Einfluss höherer Temperaturen zur Anwendung gebracht, und dies erst führte uns endlich zum gewünschten Ziele.

Zwar hat Dragendorf in seinen Materialien zu einer Monographie des Inulins einen Weg angedeutet, auf welchem man Übergangsproducte des Inulins zu Laevulose erhalten kann (D. erhitzt nämlich Inulin mit Wasser unter höherem Druck); es bilden sich jedoch bei diesem Processe hydratisirte Producte, deren Trennung von den daneben entstandenen Umwandlungsproducten von vorneherein Schwierigkeiten erwarten liess. Da die Bildung von hydratisirten Producten bei Einwirkung höherer Temperaturen auf wasserfreies Inulin völlig ausgeschlossen ist, so schien uns dieser Weg der zweckmässigste und kürzeste zu sein.

Inulin wird in der Hitze weit früher und leichter verändert als Stärke, indem es bereits bei 165° schmilzt und bei Temperaturen über 200° sich unter beginnender Zersetzung vollständig und binnen kürzester Zeit caramelisirt. Diese schnelle und energische Einwirkung der höheren Temperatur auf Inulin

erlaubte einerseits die Einhaltung von Versuchstemperaturen zwischen relativ nur engen Grenzen, und erforderte anderseits die Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln behufs gleichmässiger Erhitzung des zur Umwandlung gelangenden Rohmateriales.

Die Fähigkeit des Glycerins, reines Inulin in beträchtlicher Menge und bei relativ niedrigen Temperaturen vollständig zu lösen, lieferte ein geeignetes Mittel, das Inulin einer gleichmässigen Einwirkung wechselnder höherer Temperaturgrade auszusetzen.

Erhitzt man nämlich Inulin mit überschüssigem reinem Glycerin, so geht ohne vorhergehende Quellung bereits bei 60° der grösste Theil der angewendeten Inulinmenge in Lösung über, und man erhält eine dünne Flüssigkeit, die bei 110 bis 120° vollkommen klar wird und, je nach der Reinheit des verwendeten Inulins, entweder farblos, oder schwach weingelb gefärbt ist. Starker Alkohol verursacht in den so erhaltenen Lösungen Fällungen von mehr oder weniger verändertem Inulin, die umso geringer sind, je höher die Lösungstemperatur war, bis sie bei einem gewissen Temperaturgrade gänzlich verschwinden.

Diese Vorversuche lehrten zunächst, dass Inulin bei Anwendung höherer Hitzegrade eine allmälige Veränderung erleidet und in leichter lösliche Modificationen übergeht, die als dextrinartige Umwandlungsproducte des Inulins anzusehen wären. Hiemit war auch der Weg gegeben, den man einschlagen musste, um diese Umwandlungsproducte zu isoliren und behufs näheren Studiums in grösserem Masstabe zu gewinnen. Wir befolgten hiebei eine ähnliche Vorschrift, wie sie Zulkovsky bei Bereitung seiner löslichen Stärke zuerst in Anwendung gebracht hat. Das Verfahren war folgendes:

Circa 15 bis 20 Grm. fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Inulins wurden mit der vierfachen Menge wasserfreien Glycerins in einer Reibschale innig verrieben und hierauf in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Sandbade allmälig und unter fleissigem Rühren mit einem Thermometer erhitzt. Der Lösungsprocess vollführt sich leicht und schnell, und bereits bei 60° C. ist, wie schon oben bemerkt wurde, fast sämmtliches Inulin in den löslichen Zustand überführt.

War die Temperatur langsam bis auf den gewünschten Grad gestiegen, so wurde die Procedur unterbrochen, die Lösung vom Sandbade entfernt und abkühlen gelassen. Die nicht ganz erkaltete Flüssigkeit wurde entweder zu einer Gesammtfällung benützt und zu diesem Zwecke in dünnem Strahle und unter Umrühren in einen grossen Überschuss starken Alkohols gegossen, oder zumeist unter vorsichtigem Zusatz von Alkohol fractionirt. Die erhaltenen, in der Regel schneeweissen und pulverförmigen Niederschläge wurden nach dem Absitzen auf ein Papierfilter gebracht und durch anhaltendes Waschen mit starkem (95%) Alkohol von dem anhaftenden Glycerin vollständig befreit und über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt.

Bei allen nun folgenden Versuchen war das zur Anwendung gebrachte Inulin ein nach Kiliani's Vorschrift[1] mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Product. Dasselbe wurde zuvor einer Elementaranalyse unterworfen, sowie das Drehungsvermögen und der Aschengehalt desselben bestimmt.

0·2680 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneten Inulins ergaben 0·4344 CO_2 und 0·1507 H_2O.

Dies entspricht

	Berechnet
C = 44·20%	C = 44·44%
H = 6·25%	H = 6·17%

Das Rotationsvermögen der wässerigen opalisirenden Lösung betrug für

$$L = 100 \qquad c = 2{\cdot}1963 \qquad a = -2{\cdot}64^{\circ}$$
$$(\alpha)j = -41{\cdot}52^{\circ}.$$

4·0692 Grm. trockenes Inulin lieferten 0·0022 Grm. Asche = 0·05%.

I. Versuch: 20 Grm. Inulin, in 80 CCm. Glycerin vertheilt, wurden langsam auf 100° C. erhitzt, die erzielte klare Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 100 CCm. 80% Alkohols bis zur beginnenden Trübung versetzt, filtrirt und hierauf 24 Stunden stehen gelassen. Es erfolgte eine reichliche

[1] Über Inulin, Inaug.-Dissert, 1880, S. 3.

[2] Siehe I. Abhandlung, Monatshefte f. Chem. 1886, S. 459 u. 460, Anmerkung.

Ausscheidung von aus grossen Sphärokrystallen bestehendem Inulin, das sich in 55 grädigem Wasser löste. Das Filtrat, mit einer grösseren Menge absoluten Alkohols überschichtet, setzte nach längerem Stehen noch eine zweite reichliche Fraction ab, die jedoch aus kleineren Sphärokrystallen bestand und bereits in 30grädigem Wasser in Lösung ging.

Fraction 1. Blendend weisses, krystallinisches Pulver, in heissem Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löslich.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}4560$, $a = -2{\cdot}87$

$[\alpha]j = -40{\cdot}37°$

$S = 1{\cdot}8334$ $R = 0{\cdot}1927$

$R_1 = 0{\cdot}1051$ . . . . [1]

Fraction 2. Blendend weisses, krystallinisches Pulver, in warmem Wasser zur klaren Flüssigkeit löslich.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}5292$, $a = -2{\cdot}805$

$[\alpha]j = -38{\cdot}32°$.

II. Versuch: Die Glycerinmasse wurde auf 130° C. erhitzt, mit 80% Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, filtrirt und fractionirt gefällt.

Fraction 1. Weisses körniges Pulver, in heissem Wasser löslich, Lösungen opalisirend.

$L = 100$, $c = 4{\cdot}0743$, $a = -4{\cdot}52$

$[\alpha]j = -38{\cdot}33°$

$S = 0{\cdot}8233$ $R = 0{\cdot}0965$

$R_1 = 0{\cdot}1172$.

Fraction 2. Wie oben.

$L = 100$, $c = 3{\cdot}9462$ $a = -4{\cdot}38$

$[\alpha]j = -38.34°$.

III. Versuch: Entstehungstemperatur 120° C.; die weiteren Operationen wie bei dem vorigen Versuche.

Fraction 1. Weisses Pulver; die warm bereitete Lösung schwach opalisirend.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}2670$, $a = -2{\cdot}57$

$[\alpha]j = 38{\cdot}72°$.

---

[1] Siehe I. Abhandlung, Monatshefte f. Chem. 1886, S. 459 u. 460, Anmerkung.

Fraction 2. Weisses Pulver, leicht löslich in kaltem Wasser.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}3371$, $a = -2{\cdot}43$

$[\alpha]j = -35{\cdot}92°$

$S = 1{\cdot}2578$ $R = 0{\cdot}1517$

$R_1 = 0{\cdot}1206$.

IV. Versuch: Allmälig auf 120—125° C. erhitzt.

Fraction 1. Weisses Pulver, in Wasser von 30—40° zur klaren Flüssigkeit löslich.

$L = 100$, $c = 1{\cdot}5756$, $a = -1{\cdot}755$

$[\alpha]j = -38.48°$.

Fraction 2. Weisses Pulver, in kaltem Wasser löslich.

$L = 100$, $c = 1{\cdot}6933$, $a = -1{\cdot}475$

$[\alpha]j = -30{\cdot}09°$.

V. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse wurde auf 140° C. gesteigert und wie in den vorhergehenden Fällen zwei Fractionen dargestellt.

Fraction 1. Weisses, in kaltem Wasser langsam lösliches Pulver. Lösung klar.

$L = 100$, $c = 5{\cdot}024$, $a = -5{\cdot}38$

$[\alpha]j = -37{\cdot}02°$.

Fraction 2. Weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver. Lösung klar.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}2133$, $a = -2{\cdot}31$

$[\alpha]j = -36{\cdot}06°$.

VI. Versuch: Endtemperatur 150° C.

Fraction 1. Weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}3200$, $a = -2{\cdot}325$

$[\alpha]j = -34{\cdot}62°$.

Fraction 2. Wie oben.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}506$, $a = -2{\cdot}328$

$[\alpha]j = -32{\cdot}1°$.

VII. Versuch. Endtemperatur 160° C. Zur Untersuchung gelangte nur eine Fraction, eine zweite konnte in reichlicher Menge nicht erzielt werden.

$L = 100$, $c = 1{\cdot}5514$, $a = -1{\cdot}344$

$[\alpha]j = -29.94°$.

VIII. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse wurde auf 170° gebracht, und die weingelb gefärbte Flüssigkeit wie bisher mit der entsprechenden Menge Alkohol versetzt und filtrirt. Nachdem ein weiterer Zusatz von absolutem Alkohol keinen Niederschlag bewirkte, wurde mit

einem Überschusse von Alkohol-Äther (1 : 1) gefällt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere syrupöse und stark glycerinhaltige Schichte wurde nach dem Lösen in 95% Alkohol mittelst Alkohol-Äther noch zweimal umgefällt. Der zuletzt resultirende zähfeste Niederschlag war fast glycerinfrei und ist, nachdem kalter 95% Alkohol denselben nicht mehr zu lösen vermochte, aus weingeistiger Lösung mittelst grossen Alkohol-Überschusses gefällt worden etc.

$$L = 100, \qquad c = 6{\cdot}4294, \qquad a = -5{\cdot}37$$
$$[\alpha]j = -28{\cdot}85°.$$

IX. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse stieg bis auf 175° C. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit wurde derselben Operation wie im vorigen Versuche unterworfen und abermals mit einem Überschusse von Alkohol-Äther (1 : 1) gefällt. Es fiel ein gelb gefärbter, noch stark glycerinhaltiger Syrup, der in 95% Alkohol leicht und vollständig gelöst werden konnte und aus dieser Lösung noch zweimal mittelst Alkohol-Äther umgefällt wurde. Der zuletzt erzielte Niederschlag war, weil fast glycerinfrei, nicht mehr syrupös, sondern flockig und liess sich auf dem Filter durch anhaltendes Waschen mit Alkohol-Äther leicht von den letzten Spuren Glycerin befreien. Das frisch gefällte Product ist in heissem, starkem Alkohol löslich und erstarrt unter dem Exsiccator zu einer emailartigen, nunmehr schwer löslichen Masse. Die wässrigen Lösungen sind schwach gefärbt.

$$L = 100, \qquad c = 3{\cdot}8810 \qquad a = -2{\cdot}285$$
$$[\alpha]j = -20{\cdot}34°.$$

X. Versuch. Dieser wurde in derselben Weise wie die beiden letzten durchgeführt, nur dass man die Temperatur bis auf 185° steigerte. Bei der wie früher angegebenen Verarbeitung der etwas braungelb gefärbten Reactionsmasse vermochten wir durch Alkohol-Äther keine Niederschläge zu erzielen. Es waren daher bei dieser Temperatur Umwandlungsproducte entstanden, die in starkem Alkohol sehr leicht löslich erschienen und aus diesem Grunde von dem beigemengten Glycerin nicht getrennt werden konnten.

Um diese bei höherer Temperatur entstehenden Derivate zu erhalten, sahen wir uns daher veranlasst, den bisher eingehaltenen Weg zu verlassen und, nach dem Vorgange früherer Forscher, das Inulin für sich zu erhitzen.

Pyroinulin.

Ausser den bereits in der Einleitung genannten Forschern beschäftigte sich in jüngerer Zeit mit diesem Gegenstande auch Prantl, welcher bei 165° geschmolzenes Inulin näher unter-

suchte und aus dem Schmelzproducte ähnlich wie Braconnot und Payen mittelst Alkohol eine gummiartige, süssschmeckende Substanz zu isoliren vermochte, die nach seiner Angabe noch linksdrehend ist und Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Eine Analyse dieses Körpers wurde jedoch nicht vorgenommen.

Wir verfuhren in der Weise, dass wir das gereinigte, fein gepulverte und bei 100° C. getrocknete Inulin, in dünnen Schichten auf Blechen ausgebreitet, in einem Meyer'schen Luftbade bei verschiedenen Temperaturen erhitzten. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten fein gepulvert und zunächst mit 95% Alkohol am Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden hindurch gekocht. Die alkoholischen Auszüge sowie die Rückstände wurden, wie in den nachfolgenden Versuchen beschrieben werden soll, weiter verarbeitet.

I. Versuch: Die hier eingehaltene Maximaltemperatur betrug 170°, das Erhitzen wurde langsam und allmälig vorgenommen. Dauer der Erhitzung 1 Stunde. Das erhaltene Schmelzproduct war schwach gebräunt und in kaltem Wasser vollkommen löslich. Die Hauptmasse wurde behufs weiterer Trennung, wie oben angegeben, mit Alkohol behandelt, und von einem Theile derselben in wässeriger Lösung die Rotation bestimmt.

$$L = 100, \qquad c = 4{\cdot}0565 \qquad a = -1{\cdot}955$$
$$[\alpha]j = -16{\cdot}65°.$$

Der vom alkoholischen Auszug gebliebene Rückstand wurde in sehr wenig Wasser gelöst und mittelst Alkohol fractionirt gefällt.

Fraction 1. Nach dem Trocknen weisses, inulinähnliches Pulver, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

$$L = 100. \qquad c = 2{\cdot}4744, \qquad a = -2{\cdot}175$$
$$[\alpha]j = -30{\cdot}37°$$
$$S = 0{\cdot}8989 \text{ Gr.} \qquad R = 0{\cdot}1486$$
$$R_1 = 0{\cdot}1653.$$

Fraction 2. Körniges, schwach gelb gefärbtes Pulver, leicht in kaltem Wasser löslich.

$$L = 100, \qquad c = 2{\cdot}2800, \qquad a = -1{\cdot}825$$
$$[\alpha]j = -27{\cdot}65°.$$

Fraction 3. Mittelst Alkohol-Äther als weisse zerfliessliche Masse gefällt. Stellt nach dem Trocknen eine emailartige amorphe, sehr leicht lösliche Substanz vor.

$$L = 100, \qquad c = 2{\cdot}2016 \qquad a = -1{\cdot}715$$
$$[\alpha]j = -22{\cdot}37°.$$

Alkoholischer Auszug (4. Fraction): Derselbe stellt nach dem Verdunsten eine honigähnliche, süsse Masse dar. Leicht löslich in Wasser und heissem 95% Alkohol.

$L = 100$, $c = 5{\cdot}4748$ $a = +0{\cdot}33$
$[\alpha]j = +2{\cdot}08°$
$S = 0{\cdot}2737$ $R = 0{\cdot}0928$
$R_1 = 0{\cdot}3390$.

II. Versuch: Die Maximaltemperatur wurde bei 175—180° erreicht. Dauer $1^1/_2$ Stunden. Die geschmolzene, braune Masse wurde wie früher behandelt.

Fraction 1. Frisch gefällt braungelbe, syrupöse Masse.

$L = 100$, $c = 8{\cdot}6800$, $a = -4{\cdot}01$
$[\alpha]j = -15{\cdot}96°$
$S = 0{\cdot}6345$ $R = 0{\cdot}1108$
$R_1 = 0{\cdot}1746$.

Fraction 2. Mittelst Alkohol-Äther als braungelber, fester Syrup gefällt.

$L = 100$, $c = 16{\cdot}325$ $a = -3{\cdot}78$
$[\alpha]j = -8{\cdot}0°$.

Fraction 3. Mittelst Alkohol-Äther nach längerem Stehen als gelbliche, zähe Masse erhalten.

$L = 100$, $c = 4{\cdot}960$ $a = -0{\cdot}49$
$[\alpha]j = -3{\cdot}41°$.

Alkoholischer Auszug (4. Fraction): Nach dem Verdunsten honigähnliche, süsse Masse.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}012$, $a = +0{\cdot}305$
$[\alpha]j = +5{\cdot}23°$.

III. Versuch: Die Temperatur wurde allmälig gesteigert und erreichte nach $1^1/_4$ Stunden 180° C. Braune, spröde Masse. Mit 95% Alkohol am Rückflusskühler gekocht, geht der grösste Theil derselben in Lösung, aus welcher sich nach dem Abkühlen und längerem Stehen ein gelber Syrup absetzt. Die darüber befindliche klare, schwach gefärbte Lösung wurde verdunstet. Der geringe, dunkel gefärbte Rückstand, der nach der Behandlung mit heissem Alkohol ungelöst zurückblieb, konnte nicht weiter untersucht werden. Wir haben jedoch Anhaltspunkte über sein Drehungsvermögen, indem wir eine Lösung des Gesammtproductes der Rotation unterwarfen:

$L = 100$, $c = 2{\cdot}4300$, $a = +1{\cdot}56$
$[\alpha]j = +22{\cdot}18°$.

Der aus Alkohol ausgeschiedene Theil: Gelber Syrup, der nach längerem Liegen über Schwefelsäure fest und zähe wurde.

$L = 100$, $c = 5{\cdot}600$, $a = +1{\cdot}17$
$[\alpha]j = +7{\cdot}21°$.

Der in Alkohol lösliche Theil: Syrup, in absolutem kalten Alkohol leicht löslich, aus diesen Lösungen durch Äther in zwei Fractionen gefällt.

Fraction 1:

$L = 100$, $c = 8{\cdot}205$, $a = +5{\cdot}67$
$[\alpha]j = +23{\cdot}87°$
$S = 0{\cdot}1827$ $R = 0{\cdot}0660$
$R_1 = 0{\cdot}3612$.

Fraction 2.

$L = 100$, $c = 9{\cdot}4325$, $a = +7{\cdot}45$
$[\alpha]j = +27{\cdot}28$
$S = 0{\cdot}164$ $R = 0{\cdot}064$
$R_1 = 0{\cdot}3924$.

IV. Versuch: Die Temperatur erreichte nach 2 Stunden 195° C. Dabei konnte bereits schwache Dampfbildung infolge beginnender Zersetzung beobachtet werden, und das Reactionsproduct war durchscheinend und von granatrother Farbe. Dasselbe löste sich in heissem 95% Alkohol nahezu vollständig auf, beim Erkalten schieden sich aber schwarze zähe Massen ab, die nicht weiter untersucht werden konnten und wahrscheinlich caramelisirte Producte des Inulins darstellten. Die alkoholische Lösung, braunroth von Farbe, wurde durch wiederholtes Fällen mit Äther und Wiederauflösen der erhaltenen Niederschläge in starkem Alkohol gereinigt und schliesslich fractionirt. Die zur Untersuchung gelangten Fractionen repräsentirten, wie in den früheren Fällen, schwach gefärbte syrupöse Massen, die anstandslos untersucht werden konnten.

Fraction 1:

$L = 100$, $c = 1{\cdot}895$ $a = +0{\cdot}709$
$[\alpha]j = +12{\cdot}92°$.

Fraction 2:

$L = 100$, $c = 2{\cdot}11$ $a = +0{\cdot}91$
$[\alpha]j = +14{\cdot}9°$.

Fraction 3:

$L = 100$, $c = 3.7828$, $a = +3{\cdot}36$
$[\alpha]j = +30{\cdot}68°$.

Wir stellen die in den vorstehenden Versuchen gefundenen Daten der Übersichtlichkeit wegen in folgender Tabelle zusammen.

Nr.	Entstehungs-Temperatur ° C.	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in Alkohol von 95%	Rotation $[\alpha]j =$	Kupfer-reduction $R_1 =$	Verhalten gegen Barytwasser	Anmerkung
1	Unveränd.Inulin	—	—	−41·52°	0·1001	stark gefällt	
2	100	—	—	−40·37°	0·1051	„	1. Fraction
3	120	kaum löslich	—	−38·72°	—	„	1. „
4	120—125	„	—	−38·48°	—	„	1. „
5	130	„	—	−38·34°	—	„	1. „
6	130	„	—	−38·33°	0·1172	„	2. „
7	100	„	—	−38·32°	—	„	2. „
8	140	etwas löslich	—	−37·02°	—	weniger gefällt	1. „
9	140	löslich	—	−36·06°	—	nicht gefällt	2. „
10	120	„	—	−35·92°	0·1206	„	2. „
11	150	„	—	−34·62°	—	„	1. „
12	150	„	—	−32·1 °	—	„	2. „
13	120—125	sehr leicht lösl.	—	−30·09°	—	„	2. „
14	170	„	—	−30·37°	0·1653	„	Pyroinulin 1. Fract.
15	160	„	—	−29·94°	—	„	Gesammtfällung
16	170	„	—	−28·85°	—	„	—

Nr.	Entstehungs-Temperatur ° C.	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in Alkohol von 95%	Rotation $[\alpha]j =$	Kupferreduction $R_1 =$	Verhalten gegen Barytwasser	Anmerkung
17	170	sehr leicht lösl.	—	—27·65°	—	nicht gefällt	Pyroinulin 2. Fract.
18	170	„	—	—22·37°	—	„	„ 3. „
19	175	„	In heissem Alkohol in geringer Menge	—20·34°	—	„	—
20	175—180	„		—15·96°	0·1746	„	Pyroinulin 1. Fract.
21	175—180	„		— 8·0 °	—	„	„ 2. „
22	175—180	„		— 3·41°	—	„	„ 3. „
23	170	„	In heissem Alkohol leicht löslich	+ 2·08°	0·3390	„	„ 4. „
24	175—180	„		+ 5·23°	—	„	„ 4. „
25	180	„		+ 7·21°	—	„	„ 1. „
26	195	„	In kaltem Alkohol löslich	+12·92°	—	„	„ 1. „
27	195	„		+14·90°	—	„	„ 2. „
28	180	„		+23·87°	0·3612	„	„ 2. „
29	180	„		+27·28°	0·3924	„	„ 3. „
30	195	„		+30·68°	—	„	„ 3. „

Die Tabelle lässt nun zunächst erkennen, dass die Veränderungen, welche das Inulin beim Erhitzen erleidet, ziemlich weitgehender Natur sind und sich analog jenen gestalten, die das Amylum unter denselben Bedingungen erfährt. Es bildet sich nämlich ebenfalls eine Reihe von Körpern, denen die Formel $n(C_6H_{10}O_5)$ zukommt und die vom Inulin und untereinander durch verschiedene Löslichkeit gegenüber von Wasser und Alkohol, durch verschiedenes Rotations- und Reductionsvermögen und ungleiches Verhalten gegen Barytwasser gekennzeichnet sind.

Die Umwandlungsproducte des Inulins repräsentiren demnach, sowie jene der Stärke, untereinander isomere dextrinartige Körper, die auch hier in chemischer Beziehung nur durch ihre Moleculargrösse unterschieden sein dürften.

Um Irrthümern vorzubeugen, wollen wir besonders hervorheben, dass nicht jedes in der Tabelle aufgeführte Inulinderivat auch einem Individuum entspricht, vielmehr muss angenommen werden, dass die meisten derselben trotz sorgfältiger Fractionirung immerhin noch Gemische von wenigen angrenzenden Inulin-Modificationen darstellen, so zwar, dass die Anzahl der hier möglichen Zwischenglieder nur eine beschränkte sein dürfte. Die Zahl selbst vermögen wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse nicht genau zu normiren, sie dürfte aber sechs kaum überschreiten.

Dass in allen Fällen thatsächlich Körper von der Formel $n(C_6H_{10}O_5)$ entstehen, beweisen die nachstehenden Elementaranalysen, welche mit zwei in der Reihe von einander sehr weit entfernten und daher in ihren physikalischen Eigenschaften ausserordentlich verschiedenen Derivaten ausgeführt wurden.

Inulin Nr. 2 der Tabelle:

0·2375 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·3848 Grm. Kohlensäure und 0·1332 Grm. Wasser.

Inulin Nr. 29 der Tabelle:

0·2448 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·3945 Grm. Kohlensäure und 0·1395 Grm. Wasser.

Dies entspricht:

	Nr. 2	Nr. 29	Berechnet
C	44·19%	43·95%	44.44%
H	6·23%	6·33%	6·17%

Bezüglich der Eigenschaften dieser Umwandlungsproducte des Inulins wäre in Kürze Folgendes hervorzuheben:

Die bei niedrigen Temperaturen entstehenden Anfangsglieder der Reihe sind mehr oder weniger noch dem Inulin in allen seinen Eigenschaften ähnlich, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, werden durch Alkohol leicht gefällt, scheiden sich aus concentrirten Lösungen krystallinisch aus und geben mit Barytwasser deutliche Niederschläge.

Auf alkalische Kupferlösungen wirken sie nur schwer ein. Hieher gehören diejenigen Producte, deren Rotation nicht unter —36° sinkt. Die bei etwas höheren Temperaturen entstandenen Producte, deren Rotationsvermögen zwischen —36 bis —30° liegt, sind bereits in kaltem Wasser leicht löslich, werden noch durch Alkohol, nicht mehr aber durch Barytwasser gefällt und sind zweifelsohne identisch mit Dragendorf's Metinulin und Popp's Inuloïd. Dieselben scheiden sich aus ihren concentrirten, wässerigen Lösungen nur mehr schwer freiwillig aus und schmelzen bei weit niedrigeren Temperaturen als unverändertes Inulin. Ein von uns dargestelltes Product, dessen Rotation $(\alpha)j = -30{\cdot}09$ betrug, besass nahezu denselben Schmelzpunkt wie Inuloïd, nämlich circa 125° C.

Mit weiter steigender Temperatur erhält man Derivate, deren Drehungsvermögen nach links mehr und mehr abnimmt, und gewinnt endlich bei den höchsten noch einhaltbaren Temperaturen Producte, die das polarisirte Licht bereits nach rechts, und zwar stetig zunehmend drehen.

Die zwischen —30° bis —15° rotirenden Producte stellen noch in fester Form erhältliche Massen dar, die in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslich sind, nur schwer durch Alkohol und nicht durch Barytwasser gefällt werden.

Von den Rotationswerthen —15° an sind die gewonnenen Umwandlungsproducte zähe syrupöse Massen, in den genannten

Lösungsmitteln leicht löslich und schliesslich nur durch Alkohol-Äther fällbar.

Das von Dragendorf künstlich, von Dieck und Tollens aus Topinamburknollen gewonnene sogenannte Laevulin kann mit den von uns dargestellten Inulinderivaten, deren Rotationsvermögen um Null herum liegt, nicht identisch erklärt werden, nachdem letztere in allen übrigen Eigenschaften mit dem vorerwähnten Körper nicht übereinstimmen.

Auf Grund verschiedener in der Literatur enthaltener Angaben über das Laevulosan glaubten wir dagegen die Endglieder unserer Reihe mit diesem identificiren zu können.

Wir gingen daher daran, aus chemisch reiner und krystallisirter Laevulose, über deren Darstellung wir noch später zu sprechen kommen werden, Laevulosan durch Erhitzen im Vacuum zwischen 140 bis 160° C. darzustellen, um seine Eigenschaften mit denen unserer Endglieder zu vergleichen. Es wurde zu diesem Behufe circa 1 Grm. krystallisirter Laevulose in einem Glasrohre (starke Eprouvette) im Paraffinbade unter den vorhin erwähnten Bedingungen solange erhitzt, bis genau ein Molekül Wasser ausgetrieben war.

Hierauf wurde der Rückstand, der eine schwach gelbbraun gefärbte, geschmolzene Masse darstellte, in einem genau gemessenen Volumen Wasser gelöst und rotirt.

Bei zwei Versuchen wurden folgende Werthe erhalten:

$L = 100$	$c = 2.788$	$a = +0{\cdot}56$
	$[\alpha]j = +6{\cdot}93°$	
$L = 100$	$c = 1{\cdot}9102$	$a = -0{\cdot}336$
	$[\alpha]j = -6{\cdot}07°$	

Da bei dieser Art der Darstellung des Laevulosans die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, dass demselben geringe Mengen von unverändertem Fruchtzucker beigemengt sind, so wurde bei einem dritten Versuche in folgender Weise operirt.

Das durch Erhitzen gewonnene Laevulosan wurde mit 25 CCtm. absolutem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht und die alkoholische Lösung heiss filtrirt. Ein Theil des Laevu-

losans blieb ungelöst, die Hauptmenge jedoch wurde von dem heissen Alkohol aufgenommen und schied sich zum Theil wieder beim Erkalten in Form einer amorphen Masse ab. Es wurde nun einerseits der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand, dann der aus dem Alkohol abgeschiedene Antheil und endlich das im Alkohol gebliebene nach dem Verdunsten des letzteren in wässerigen Lösungen rotirt und hiebei Folgendes erhalten:

1. In heissem Alkohol ungelöst gebliebener Antheil:

$$L = 100 \qquad c = 2{\cdot}1975 \qquad a = +0{\cdot}04$$
$$[\alpha]j = +0{\cdot}62°.$$

2. Der aus heissem Alkohol ausgeschiedene Theil:

$$L = 100 \qquad c = 2{\cdot}402 \qquad a = 0$$
$$[\alpha]j = 0.$$

3. Der in Alkohol gelöst gebliebene Theil:

$$L = 100 \qquad c = 7{\cdot}119 \qquad a = -0{\cdot}255$$
$$[\alpha]j = -1{\cdot}23°$$

Die vorstehenden Versuchsdaten weisen deutlich darauf hin, dass der in Lösung gegangene Antheil nicht ganz frei von etwas unzersetzter Laevulose war, was auch aus den gleichzeitig vorgenommenen Reductionsversuchen zu entnehmen ist.

Für den in Alkohol löslichen Theil wurde gefunden:

$$S = 0{\cdot}0955 \qquad R = 0{\cdot}0712$$
$$R_1 = 0{\cdot}7455$$

Für den in Alkohol unlöslichen Antheil:

$$S = 0{\cdot}0439 \qquad R = 0\,0236$$
$$R_1 = 0{\cdot}5369.$$

Auf Grund dieser Daten kommt also dem Laevulosan kein Rotationsvermögen zu, und sein Reductionsvermögen entspricht für 1 Grm. Substanz = 0·5369 Grm. CuO.

Die von uns dargestellten, um Null rotirenden Inulinderivate unterscheiden sich demnach vom Laevulosan durch ihre leichtere Löslichkeit in absolutem Alkohol und durch ihr geringeres Reductionsvermögen. Dieselben können daher nicht als Laevulosane

aufgefasst werden, was übrigens auch schon daraus hervorgeht, dass sie nicht die Endglieder der Reihe darstellen. Ebensowenig sind aber auch letztere mit dem Laevulosan identisch, und es muss daher angenommen werden, dass dieselben mindestens dem Molekül 2 ($C_6H_{10}O_5$) entsprechen.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass sämmtliche Inulinderivate beim Kochen mit Wasser sich hydratisiren, und zwar umso leichter, je niedriger sie sind. Die nach rechts rotirenden verändern sich in dem angedeuteten Sinne schon beim Stehen in wässeriger Lösung.

Ein Product mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]j = +30{\cdot}68°$ gab
in der frisch bereiteten wässerigen Lösung . . . . $a = +7{\cdot}04$,
nach fünftägigem Stehen . . . . . $a = +3{\cdot}1$,
nach dreistündigem Kochen . . . . . $a = -4{\cdot}8$,
nach weiterem sechsstündigen Kochen . . . . $a = -6{\cdot}9$,

---

Einwirkung verdünnter kochender Schwefelsäure auf Inulin.

Es musste uns selbstverständlicherweise interessiren, zu erfahren, ob auch bei der Behandlung des Inulins mit verdünnten kochenden Säuren sich dieselben oder analoge Zwischenglieder nachweisen lassen, umsomehr als Dragendorf bereits für das eine derselben, das Metinulin, den Nachweis mit Sicherheit erbrachte und die Vermuthung ausspricht, dass Inulin bei seinem Übergange in Laevulose eine Reihe solcher Zwischenglieder liefere.[1]

Verzuckerungsversuche des Inulins mit Hilfe verdünnter Säuren wurden zwar von Dragendorf und Anderen bereits unternommen, aus den wenigen Daten lässt sich aber nur entnehmen, dass der Hydratationsprocess sehr rasch vor sich geht. Über die Art und Natur der eventuell dabei sich bildenden Zwischenglieder vermag man aus denselben nichts zu folgern.

Um über den Verlauf des Processes ein möglichst klares und vollständiges Bild zu gewinnen, haben wir die Versuche in folgender Weise ausgeführt:

---

[1] a. a. O. Seite 80.

Eine genau gewogene Menge bei 100° C. getrockneten, möglichst reinen Inulins wurde auf ein bestimmtes Volumen gelöst und in aliquoten Antheilen mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Gesammtlösung einer $^1/_2$procentigen Säure entsprach.

Die derart vorbereiteten Proben wurden auf dem kochenden Wasserbade durch verschieden lange Zeit digerirt, hierauf mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze abgesättigt, filtrirt, gewaschen und das Filtrat in allen Fällen auf dasselbe Volumen gebracht. Von diesen Lösungen wurde nun die Rotation ermittelt und in einem aliquoten Antheil das Kupferreductionsvermögen bestimmt. In dieser Weise wurden zwei Versuchsreihen, das einemal mit einer verdünnteren, das anderemal mit einer concentrirteren Inulinlösung vorgenommen, deren Ergebnisse wir nachstehend verzeichnen:

Erste Versuchsreihe. 23. 1180 Grm. trockenes Inulin wurden auf 500 CCtm. Wasser gelöst und je 50 CCtm. Wasser dieser Lösung unter den oben angegebenen Bedingungen durch 5, 10, 15, 30 Minuten, 2, 4 und 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die neutralisirten Filtrate besassen in allen Fällen dasselbe Volumen, nämlich 100 CCtm., und von je 5 CC. derselben wurde der Reductionswerth ρ ermittelt.

Dauer des Erhitzens	$a =$ abgelesene Scalentheile	$\rho =$ Grm. Kupfer von 5 CCtm. Filtrat
Ursprüngliche Lösung	—2·495	—
Nach 5 Minuten	—3·40	0·07382
„ 10 „	—5·18	0·19778
„ 15 „	—5·315	0·20026
„ 30 „	—5·46	0·20020
„ 2 Stunden	—5·495	0·20462
„ 4 „	—5·46	0·20550
„ 8 „	—5·295	0·20600

Zweite Versuchsreihe. 34·616 Grm. trockenes Inulin wurden auf 200 CCtm. gelöst und von dieser Lösung je 20CCtm. in der gleichen Weise wie bei dem ersten Versuche nach dem Versetzen mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die abgesättigten Lösungen wurden auch hier auf 100 CCtm. verdünnt und von je 3 CCtm. des Filtrates der Reductionswerth festgestellt.

Dauer des Erhitzens	$a =$ abgelesene Scalentheile	$p =$ Grm. Kupfer von 3 CCtm. Filtrat
Ursprüngliche Inulinlösung	—3·73	—
Nach 5 Minuten	—7·055	0·15794
„ 10 „	—7·955	0·18118
„ 15 „	—7·910	0·18229
„ 30 „	—7·71	0·18433
„ 2 Stunden	—7·70	0·18502
„ 4 „	—7·66	0·18630
„ 8 „	—7·59	0·18714

Wenn man auf Grund unserer Versuche, welche den Beweis liefern, dass das Reductionsvermögen der dextrinähnlichen Umwandlungsproducte des Inulins ein sehr geringes ist, die Annahme macht, dass die gesammte Reduction der verzuckerten Lösung nur der gebildeten Laevulose zuzuschreiben ist, so vermag man aus den gefundenen experimentellen Daten einerseits die Menge der entstandenen Laevulose, anderseits die Menge des unverändert gebliebenen Inulins und endlich das specifische Drehungsvermögen der Gesammtlösung durch Rechnung zu ermitteln. Die Berechnung der Laevulose aus der Menge des reducirten Kupfers wurde mit Hilfe der von R. Lehmann aufgestellten Reductionstabelle für Laevulose (Stammer's Zeitschrift des Vereines für Rübenzucker-Industrie, 34. Bd. 1884, S. 1003) ausgeführt. Die so berechneten Werthe finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Erste Versuchsreihe					Zweite Versuchsreihe				
Dauer des Erhitzens	Gebildete Laevulose	Unverändertes Inulin	Procente an verzuckertem Inulin	Drehungsvermögen der Lösung $[\alpha j] =$	Dauer des Erhitzens	Gebildete Laevulose	Unverändertes Inulin	Procente an verzuckertem Inulin	Drehungsvermögen der Lösung $[\alpha j] =$
	Grm.	Grm.				Grm.	Grm.		
0	—	100	—	—37·28	—	—	100	—	—37·28
5 Min.	0·7732	1·610	30·09	—49·16	5 Min.	3·0099	0·4517	78·25	—64·78
10 „	2·3178	0·2258	90·23	—70·36	10 „	3·5050	0·3071	91·12	—72·09
15 „	2·3506	0·1963	91·51	—72·10	15 „	3·5270	0·2873	91·70	—71·65
30 „	2·3498	0·1970	91·47	—74·06	30 „	3·5622	0·2556	92·61	—69·77
2 Std.	2·4097	0·1431	93·81	—74·36	2 Std.	3·5876	0·2328	93·27	—69·63
4 „	2·4194	0·1344	94·18	—73·86	4 „	3·6154	0·2078	93·99	—69·22
8 „	2·4260	0·1284	94·44	—71·61	8 „	3·6326	0·1923	94·44	—68·40

Die vorstehenden Tabellen lassen, insbesondere graphisch dargestellt (Fig. 1 und 2, der beigefügten Tafeln), deutlich erkennen, dass der Verzuckerungsprocess zu Beginn ausserordentlich rasch verläuft. In den ersten 5 und 10 Minuten steigt sowohl die Curve für die Reduction, als auch jene für die Rotation sehr steil an, dagegen macht sich für die späteren Zeitabschnitte ein etwas verschiedener und dadurch sehr charakteristischer Verlauf derselben bemerkbar. Während jene für die Reductionsfähigkeit stetig, wenn auch sehr langsam steigt, zeigt sich, dass die Curve für das Drehungsvermögen, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, langsam zwar, aber deutlich fällt. Hält man diese beiden Thatsachen zusammen, so ergibt sich, dass mit der zunehmenden Entstehung an Fruchtzucker die Bildung eines zweiten Körpers Hand in Hand geht, dessen Drehungsvermögen ein der Laevulose entgegengesetztes sein muss; es bildet sich also bei der Verzuckerung des Inulins neben dem Fruchtzucker auch ein schwach rechtsdrehendes Verwandlungsproduct, zweifelsohne eines jener dextrinähnlichen Endglieder, wie sie beim Erhitzen des Inulins aus demselben entstehen und von uns früher ausführlich beschrieben wurden. Wir haben diese letzten, nichthydratisirten Umwandlungsproducte des Inulins als Körper charakterisirt, welche durch ihre ausserordentlich grosse Löslichkeit in starkem Alkohol gekennzeichnet sind und daher von gleichzeitig vorhandenem Fruchtzucker nicht getrennt werden können. Dieser Umstand macht es erklärlich, dass wir nicht im Stande waren, diese Substanzen aus der verzuckerten Lösung möglichst rein zu isoliren und sie in Bezug auf die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit jenen beim Erhitzen des Inulins entstehenden Körpern zu prüfen. Dass aber bei der Hydratisirung des Inulins, analog wie bei der Stärke, neben dem Zucker noch dextrinartige Spaltungsproducte, von der Formel n $(C_6H_{10}O_5)$, überhaupt entstehen, lässt sich für die ersten Stadien des Verzuckerungsprocesses, wobei noch die durch Alkohol fällbaren, hochmolecular zusammengesetzten Glieder auftreten, direct beweisen. Unterbricht man beispielsweise nach 5 Minuten langer Einwirkung den Process und versetzt die neutralisirte und stark eingeengte Lösung mit 95% Alkohol, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich nach wiederholtem Umfällen als ein Körper erweist, welcher seiner

Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach vollkommen identisch ist mit einem von unseren früher erwähnten, schwach linksdrehenden Umwandlungsproducten des Inulins. Ein auf diese Art unter den Bedingungen der ersten Versuchsreihe erhaltenes Product besass folgende Eigenschaften:

$$L = 100 \qquad c = 0{\cdot}9253 \qquad a = -0{\cdot}705$$
$$[\alpha]\,j = -26{\cdot}32$$
$$S = 0{\cdot}4812 \qquad R = 0{\cdot}0828 \qquad R_1 = 0{\cdot}1720.$$

Wie wir schon hervorgehoben haben, lässt sich aus den in den Tabellen enthaltenen Zahlenwerthen ohneweiters folgern, dass die in den späteren Zeitabschnitten neben dem Fruchtzucker auftretenden Umwandlungsproducte rechtsdrehend sein müssen. Für chemisch reine Laevulose ist, wie später noch gezeigt werden soll, das $[\alpha]\,j = 89{\cdot}74$ für $t = 20°$, und bei Zugrundelegung dieser Zahl rechnet sich aus den oben erwähnten Daten für den neben dem Fruchtzucker gebildeten Körper in dem Stadium, wo die Rotationscurve ihr Maximum erreicht hat, ein Drehungsvermögen gleich Null, während demselben in der weiteren Folge eine stetig wachsende deutliche Rechtsdrehung zukommt.

Es bildet sich demnach auch bei dem Verzuckerungsprocesse des Inulins eine Reihe von nicht hydratisirten Zwischengliedern, die, soweit ein directer Vergleich möglich ist, in ihren Eigenschaften mit jenen aus dem Inulin durch Erhitzen gewonnenen übereinstimmen.

Zweifelsohne ist die Abnahme in der Polarisation zum geringen Theile auch darauf zurückzuführen, dass bei längerer Einwirkung der verdünnten Säure auf das Inulin unter anderem auch etwas Laevulinsäure gebildet wird. Die Lösung wird nach mehrstündiger Behandlung zum Beweise dessen, dass weitergehende Zersetzungen sich abspielen, mehr und mehr dunkelgefärbt, und es lässt sich auch nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt im Filtrat stets eine bemerkenswerthe Menge angelösten Barytsalzen nachweisen. So wurde in der ersten Versuchsreihe bei achtstündiger Behandlung in 50 CCtm. des abgesättigten Filtrates eine Barytmenge gefunden, welche 0·0151 Grm. Baryumsulfat entsprach.

Bemerkenswerth erscheint uns ferner noch die aus den obigen Versuchsdaten hervorgehende Thatsache, dass in der verdünnteren Lösung die Verzuckerung anfangs weniger rasch verläuft, als in den concentrirteren.

Über krystallisirte Laevulose.

Jungfleisch & Lefranc, welche bekanntlich zuerst die Laevulose in reinem krystallisirten Zustande dargestellt haben[1], beschreiben dieselbe als eine in feinen seidenglänzenden Nadeln, die gewöhnlich kugelförmig um einen Mittelpunkt angeordnet erscheinen, erhältliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 95° C. liegt und die, vom Alkohol befreit, nur wenig hygroskopisch ist. Dem entgegen behauptet A. Herzfeld, der sich nach den beiden genannten französischen Chemikern sehr eingehend mit der Darstellung krystallisirter Laevulose beschäftigt hat[2], dass die vom Alkohol gänzlich befreite feste Substanz noch ausserordentlich hygroskopisch bleibt, und dass es ihm aus diesem Grunde auch nicht gelang, die Krystalle, welche zum Theile sehr gut ausgebildet waren, in einer messbaren Form aufzubewahren.

Die im Vorhergegangenen beschriebene Arbeit über das Inulin gab uns Veranlassung, auch die Gewinnung der reinen krystallisirten Laevulose in den Kreis unserer Versuche zu ziehen, und es gelang uns, diese Zuckerart in einer Form darzustellen, dass die bisher noch ausstehende krystallographische Bestimmung mit ihr ausgeführt werden konnte.

Es sei uns zunächst gestattet, Einiges aus den Erfahrungen, die wir bei der Darstellung der krystallisirten Laevulose gesammelt haben, mitzutheilen.

Gelegentlich der ersten Darstellung hielten wir uns bezüglich der Verzuckerung des Inulins genau an die von Herzfeld (a. a. O.) gegebene Vorschrift, indem wir das Erhitzen mit $^1/_2\%$ Schwefelsäure ebenfalls 10 Stunden lang fortsetzten, nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt das Filtrat auf ein kleines Volumen einengten und durch Fällen mit Alkohol von den in

[1] Compt. rend. 93, 547.

[2] Stummer Zeitschr. d. Vereines f. Rübenzucker-Ind. 34. Bd. 1884, S. 435.

Lösung befindlichen Barytsalzen reinigten. Der aus der alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende Syrup erstarrte nach mehrmonatlichem Stehen über concentrirter Schwefelsäure allmälig zu einem aus langen, asbestartig verfilzten, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei, aus dem sich sehr leicht durch Umkrystallisiren mit käuflichem absolutem Alkohol die Laevulose in reinem Zustande gewinnen liess. Zu diesem Behufe wurden je 50 Grm. des festen dunkelgefärbten Krystallbreies in 200 CCtm. Alkohol am Rückflusskühler gelöst, die alkoholische Lösung nach dem Erkalten noch wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich stets dunkle, zähflüssige Massen abschieden, und die von den letzteren klar abgegossene Lösung in bedeckten Bechergläsern zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen begannen sich an den Wänden feine nadelförmige Krystalle abzuscheiden, die sich ziemlich rasch mehrten und schliesslich nahezu die Hälfte der in Lösung überführten Rohkrystallmasse ausmachten. Diese erste schwach gelb gefärbte Krystallisation wurde neuerlich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und, nachdem das Umkrystallisiren viermal wiederholt war, resultirte die Laevulose in wohlausgebildeten, wasserhellen, wenig hygroskopischen Krystallen.

Einmal auf diese Weise in den Besitz von krystallisirter Laevulose gelangt, gestaltete sich bei den späteren Darstellungen die ganze Operation viel weniger zeitraubend, indem man schon in einem viel früheren Stadium der Gewinnung durch Eintragen von geringen Mengen an krystallisirter Laevulose in die alkoholische Lösung des Syrupes krystallinische Ausscheidungen hervorzurufen vermochte.

Auf Grund der früher beschriebenen Wahrnehmungen, die wir bei der Verzuckerung des Inulins machten, operiren wir jetzt in folgender Weise:

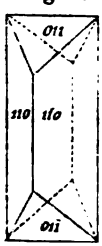
Aus einer abgewogenen Menge reinen Inulins wird mit Hilfe einer $^1/_2\%$ Schwefelsäure eine ungefähr 18 bis 20% Lösung hergestellt und diese im Maximum eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digerirt. Diese Zeit ist, wie wir gezeigt haben, mehr als ausreichend, um das Inulin nahezu vollständig zu verzuckern, und liefert dabei noch wenig gefärbte, fast wasserhelle Zuckerlösungen, aus denen sich leicht

helle Syrupe gewinnen lassen. Nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt wird filtrirt, und das Filtrat auf einem nicht zur vollen Kochhitze angeheizten Wasserbade langsam zum Syrup eingeengt. Behufs möglichst weitgehender Entwässerung wird derselbe entweder längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, oder, was schneller zum Ziele führt, vorher in absolutem Alkohol gelöst, und die filtrirte Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols einige Tage im Exsiccator aufbewahrt. Von dem auf diese Art dargestellten, sehr zähflüssigen, schwach gelb gefärbten Syrup werden ungefähr 50 Grm. in 200 CCtm. käuflichem absolutem Alkohol heiss gelöst, die Lösungen nach dem Erkalten und 24 Stunden langem Stehenlassen klar abgegossen und, nachdem man einige Kryställchen von reinem Fruchtzucker eingetragen, in einem bedeckten Becherglase sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen beginnt die krystallinische Ausscheidung, und wenn dieselbe keine Bereicherung mehr erfährt, werden die Krystalle an der Pumpe auf einem Trichter abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Von einem auf diese Weise mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparate hatte Herr Dr. M. Schuster, Privatdocent der k. k. Universität in Wien, die Güte, eine krystallographische Bestimmung auszuführen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank abstatten. Die uns zur Verfügung gestellte Beschreibung lautet:

„Das Krystallsystem des dargestellten Fruchtzuckers ist rhombisch. Die einzeln aufgewachsenen Individuen sind vorwiegend prismatisch entwickelt, während die zu lockeren Gruppen vereinigten Krystalle zumeist pyramidalen Habitus besitzen. Wie die beifolgenden Figuren (1—3) veranschaulichen

Fig. 1.



(Prismatischer Typus.)

Fig. 2.

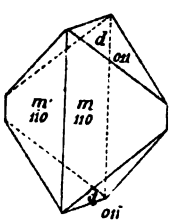
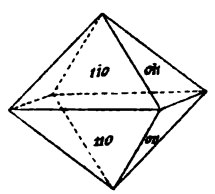


Fig. 3.



(Octaëdrischer Typus.)

sollen, besteht aber deren Form in beiden Fällen hauptsächlich nur aus der Combination zweier Prismen, von denen das eine, glattere und glänzendere (*m*), gewöhnlich vorherrscht und daher in zweierlei Kanten zusammentritt, das zweite, mit einer weniger glänzenden Oberfläche versehene (*d*), mehr untergeordnet auftritt und die von den vorherrschenden Prismenflächen gebildete Säule dachförmig abschliesst.

Die Krystalle sehen dann einer einfachen Barytcombination nicht unähnlich.

Wird *m* als verticales Grundprisma (110) aufgefasst und diesem die gebräuchliche Stellung ertheilt, wonach die längere Diagonale des rhombischen Querschnittes quer gestellt erscheint, und dementsprechend *d* als das zugehörige Längsdoma (011) angesehen, so berechnet sich aus den durch Messung mit Hilfe des Reflexionsgoniometers bestimmten Winkelabständen der Flächennormalen von *m* und *d*, nämlich:

$$110 : 1\bar{1}0 = 77°22'$$

und $$011 : 0\bar{1}1 = 84°24'$$

das Axenverhältniss $a : b : c = 0{\cdot}800673 : 1 : 0{\cdot}906744$. Der Normalenwinkel der Flächen *m* und *d* untereinander wurde im Mittel zu 65°10′ gemessen in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus dem soeben angeführten Axenverhältnisse, respective den Grundwinkeln dafür berechneten Werthe.

In anderen, mehr gelegentlich und untergeordnet auftretenden Flächen gab sich eine Tendenz zu hemimorpher Entwicklung zu erkennen.

Auch Zwillinge waren öfter zu beobachten, und zwar theils solche nach einem Querdoma, theils solche nach dem Grundprisma (*m*).

In optischer Beziehung verhalten sich die Krystalle schwach zweiaxig, und zwar fällt die positive erste Mittellinie (die optische Elasticitätsaxe c) mit der Brachydiagonalen (der krystallographischen Längsaxe) zusammen.

Zugleich besitzt die Ebene der optischen Axen für verschiedene Farben eine verschiedene, und zwar gekreuzte Lage, indem die optischen Axen für den rothen Theil des Spectrums in der Ebene der Endfläche (001), für den violeten Theil des Spectrums hingegen in der Ebene der Längsfläche (010) gelegen sind.

Da gleichzeitig der Axenwinkel in beiden Fällen nur wenige Grade beträgt, für Strahlen mittlerer Brechbarkeit mithin gleich Null ist, so vereinigen sich die von den verschiedenen Farbenstrahlen im convergenten polarisirten Lichte hervorgerufenen Interferenzcurven zu einem Gesammtbilde, welches von dem eines optisch einaxigen Krystalles mitunter absolut nicht zu unterscheiden ist.

Das Interesse, welches sich in krystallographischer Beziehung an diese Erscheinung knüpft, wird in einer etwas ausführlicheren Notiz in einem der nächsten Hefte des Bandes IX der „Mineralogischen und petrographischen Mittheilungen" von Tschermak einigermassen beleuchtet werden, wo auch nähere Messungsdaten und ein kurzer Vergleich der vorliegenden mit den bereits früher in optischer und krystallographischer Hinsicht untersuchten Zuckerarten seinen Platz finden soll. Hier sei nur soviel bemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Krystalle von allen bisher gemessenen Zuckerkrystallen sich in beiden Eigenschaften ziemlich wesentlich und auffallend unterscheiden.

Hingegen zeigen sie in ihrem optischen Verhalten grosse Ähnlichkeit mit gewissen Mischungen der beiden Seignettesalze, des weinsauren Ammoniak-Natron und des weinsaueren Kali-Natron, ein Umstand, welcher vielleicht der Erwähnung werth ist.

Denn wenn es gestattet ist, daraus einen Schluss zu ziehen, so wäre danach, gleichwie bei jenen Salzen, die Existenz zweier miteinander isomorpher Laevulosearten zu erwarten, welche beide rhombisch krystallisiren, sich aber dadurch optisch unterscheiden müssten, dass in der einen Art Fruchtzucker die optische Axenebene mit der Endfläche, in der anderen mit der Längsfläche zusammenfällt.

Die nur selten an dem frei herausragenden Theile mit Krystallflächen versehenen stengligen Individuen, aus denen sich die radialstrahligen sphärolithischen Aggregate des noch stark gelblich gefärbten, aus übersättigter Lösung gewonnenen ersten Krystallisationsproductes zusammensetzen, scheinen, den optischen Eigenschaften zufolge, nur einen etwas anderen Typus, und zwar einen zur etwas unvollkommenen Ausbildung

gelangten Krystallisationszustand derselben Substanz darzustellen."

Mit einer Probe desselben Präparates wurde ferners auch eine Elementaranalyse ausgeführt. Die Substanz war durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht worden, und es lieferten 0·2135 Grm. 0·3123 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Wasser.

Dies entspricht

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
Kohlenstoff	39·89%	40·00%
Wasserstoff	6·70%	6·66%

Die aus der alkoholischen Lösung gewonnenen Krystalle stellen daher eine wasserfreie Verbindung dar, welche der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht.

R. Lehmann hat bereits in einer sehr ausführlichen Arbeit (a. a. O.) das Reductionsvermögen der reinen Laevulose festgestellt und die Ergebnisse seiner Bestimmungen in einer grösseren Tabelle zusammengestellt. Da er jedoch die den einzelnen Versuchen zu Grunde liegenden Substanzmengen auf indirectem Wege feststellen musste, so schien es uns nicht unwichtig, durch einige Bestimmungen, bei denen die in Anwendung gebrachte Substanz direct durch Wägung ermittelt wurde, die Werthe der Lehmann'schen Reductionstabelle für Laevulose zu controliren. Die nachstehend verzeichnete Zusammenstellung liefert den Beweis, dass der genannte Experimentator die Reductionswerthe mit ausserordentlicher Schärfe und Sicherheit festgestellt hat. Behufs weiterer Variirung haben wir in allen Fällen die Reduction nach Märcker's Methode[1] ausgeführt.

Von einer Lösung, die in 50 CCtm. genau 1.1628 Grm. vollkommen trockener Laevulose enthielt, wurde der Reihe nach in 1, 2, 3, 4 und 5 CCtm. der Flüssigkeit das Kupferreductionsvermögen ermittelt. Es resultirten hiebei aus:

---

[1] Landw. Vers. Stat. 25. Bd. S. 115.

Grm. Substanz	Gefunden	Aus Lehmann's Tabelle gerechnet
1 CCtm. = 0·023256	0·04790 Grm. Cu	0·04771 Grm. Cu.
2 „ = 0·046512	0·08700 „ „	0·08690 „ „
3 „ = 0·069768	0·12540 „ „	0·12504 „ „
4 „ = 0·093024	0·16230 „ „	0·16219 „ „
5 „ = 0·116280	0·19820 „ „	0·19806 „ „

Ebenso haben wir mit Hilfe eines Schmidt-Haensch'schen Halbschatten-Apparates für mittleres gelbes Licht das specifische Drehungsvermögen eines reinen Präparates festgestellt und dabei folgende Werthe erhalten:

L = 200 Mm. α (Mittel aus 20 Ablesungen) = —6·561.
c = 3·6555 Grm. t = 22° C.

Daraus rechnet sich für

$$(\alpha)j = -89{\cdot}74°.$$

A. Herzfeld hat auf Grund seiner sehr umfassenden Untersuchung (a. a. O.) über das Drehungsvermögen der Laevulose für $(\alpha)D = -77{\cdot}81°$ bei t = 20° C. gefunden. Rechnet man aus diesem Werthe mit Zugrundelegung des Factors 1·129, welcher bekanntlich das Verhältniss von $\alpha D : \alpha j$ bei Zuckerlösungen ausdrückt, das $(\alpha)j$, so findet man für dasselbe —87·84°.

Rückblick.

1. Inulin liefert beim Erhitzen in Glycerin oder für sich und beim Behandeln mit verdünnten kochenden Säuren analog der Stärke dextrinartige Umwandlungsproducte.

2. Die beim Kochen mit verdünnten Säuren entstehenden Umwandlungsproducte scheinen, so weit sie direct vergleichbar sind, mit den durch Erhitzen entstandenen identisch zu sein.

3. Diese dextrinähnlichen Producte sind von einander sowohl in Bezug auf das Drehungsvermögen, als auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch ihr Verhalten gegen Barythydrat verschieden.

Bei niedrigen Temperaturen kommen in den genannten Lösungsmitteln schwer lösliche, in ihrem Verhalten noch

dem Inulin ähnliche Derivate zur Bildung. Bei steigender Temperatur resultiren zunächst dem Metinulin und Inuloïd identische Producte, die in Wasser leicht löslich sind und durch Barytwasser nicht mehr gefällt werden, späterhin entstehen nur mehr schwach nach links rotirende und solche, die kein Drehungsvermögen besitzen, und bei den höchsten noch einhaltbaren Temperaturen bilden sich bereits nach rechts drehende, in Alkohol lösliche Derivate.

Das Rotationsvermögen bewegt sich zwischen $(\alpha)j = -41{\cdot}5°$ für das unveränderte Inulin bis $[\alpha]j = +30{\cdot}68°$ für das noch nachweisbare Enddextrin.

4. Die nicht rotirenden Inulinderivate sind mit dem Laevulosan nicht identisch.

5. Die Verzuckerung wässeriger Inulinlösungen durch verdünnte Säuren geht sehr rasch von statten und erreicht, je nach der Concentration, bereits nach 15—30 Minuten beinahe das Maximum.

Im Verlaufe des Processes entstehen gleichzeitig mit dem Fruchtzucker den vorerwähnten analoge, schliesslich auch rechts rotirende dextrinartige Umwandlungsproducte.

6. Laevulose krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in harten, wenig hygroskopischen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems.

Das Molekül der aus Alkohol krystallisirten Laevulose entspricht der Formel $C_6H_{12}O_6$.

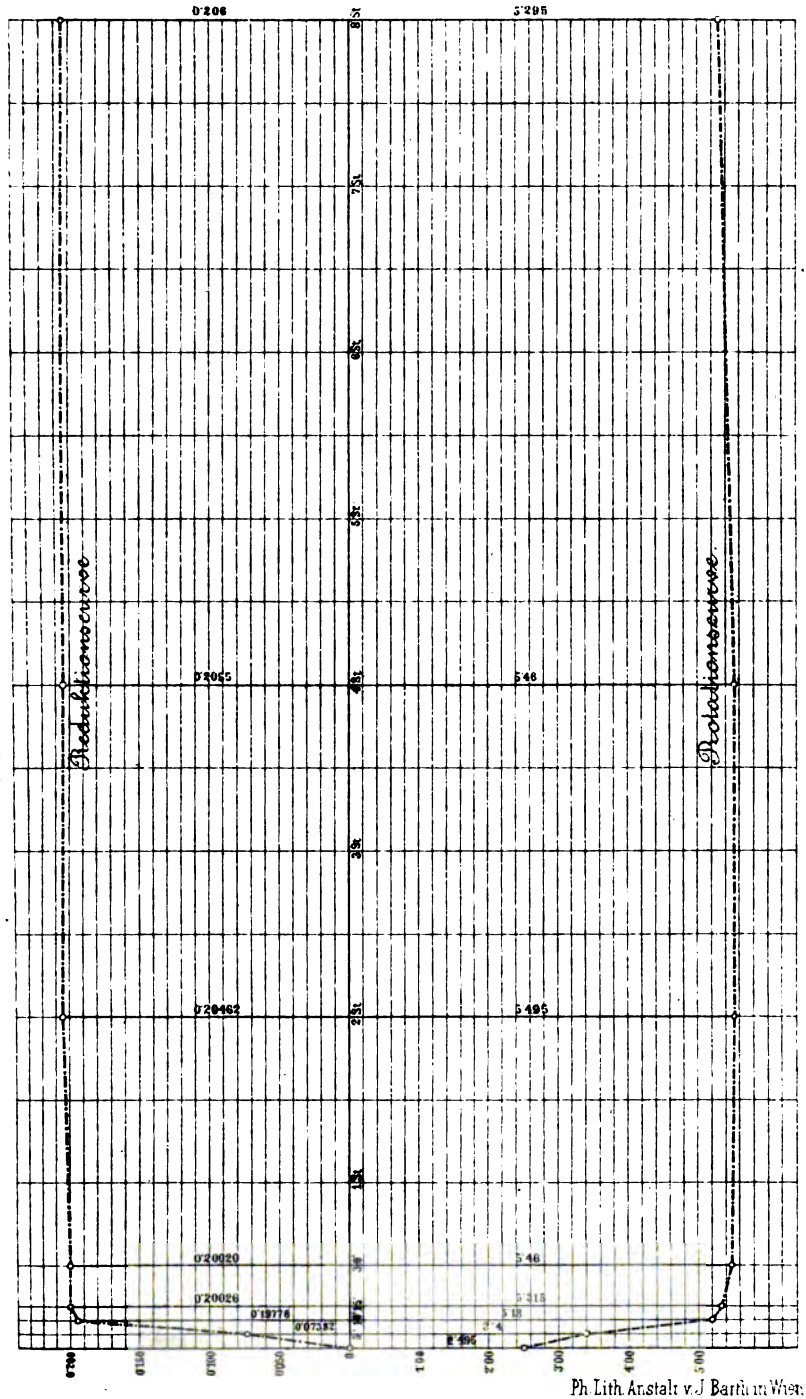


Fig. 1.
Erste Versuchsreihe.

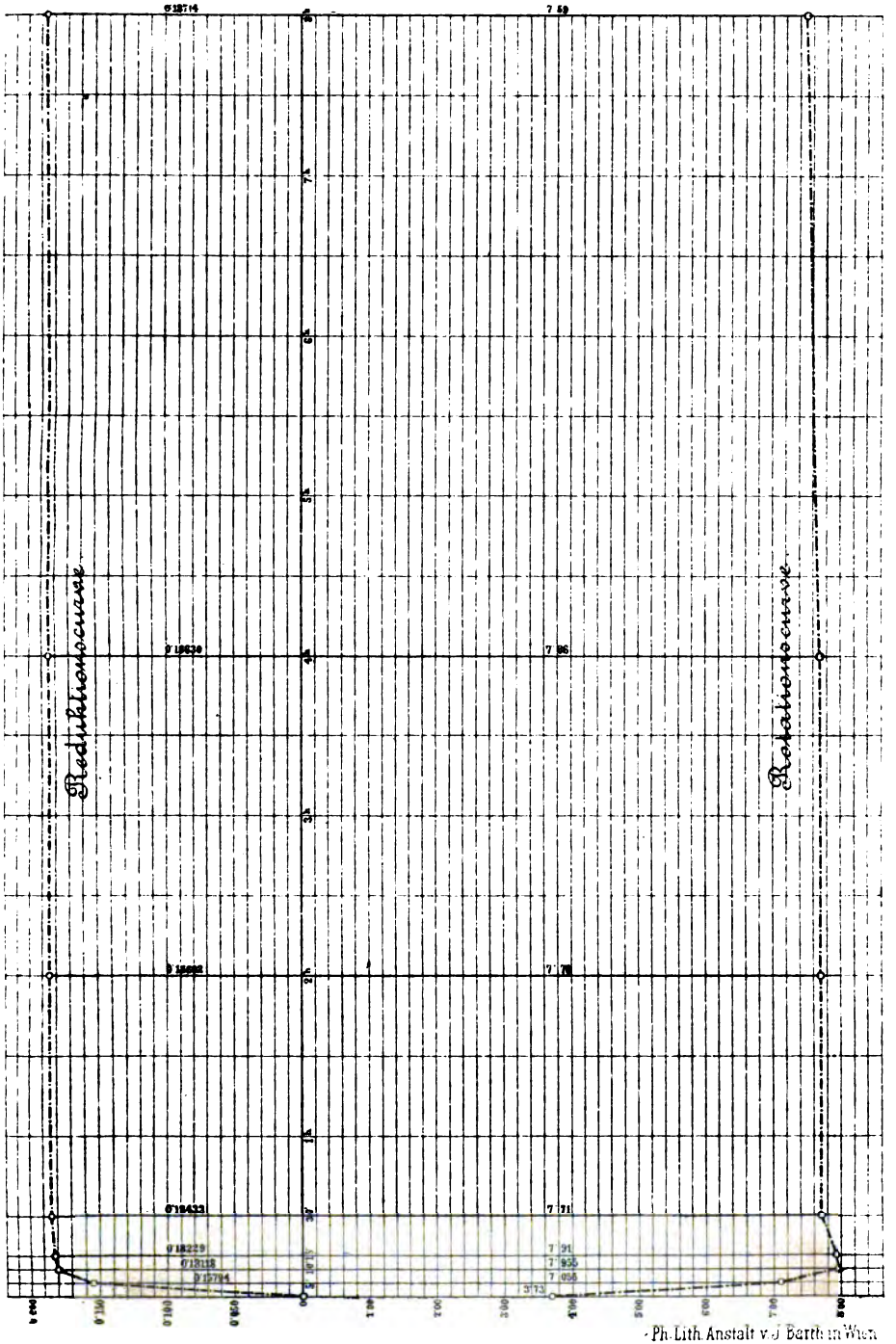


Fig. 2.
Axiale Verschiedenheit

Ph. Lith. Anstalt v. J. Barth in Wien

Über Lichenin.

Von **M. Hönig** und **St. Schubert.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

Das in der Cetraria islandica und einigen anderen Flechten in beträchtlicher Menge vorkommende sogenannte Lichenin ist einer der am wenigsten bekannten Körper in der Gruppe der Kohlenhydrate. Der Grund hievon liegt wohl einerseits in der Schwierigkeit der Behandlung dieses Gegenstandes und der zum Studium wenig einladenden Form desselben, anderseits in der anscheinend minderen Bedeutung dieses Körpers der Wichtigkeit anderer Kohlenhydrate gegenüber.

Dem entsprechend finden wir denn sowohl in der Specialliteratur über Lichenin als auch in den einzelnen Handbüchern diesbezüglich so divergirende Angaben, dass man über die Natur und Individualität dieses Stoffes kaum ein klares Bild gewinnen kann.

Wir glaubten daher umsomehr dem Gegenstande Interesse abgewinnen zu können, als über denselben seit geraumer Zeit eingehendere Berichte überhaupt fehlen. Das im Nachstehenden über den Gegenstand Gesagte möge denn als Einleitung für weitere Mittheilungen angesehen werden, die wir in einer späteren Abhandlung zu machen gedenken.

Die in der Literatur über Lichenin bisher niedergelegten Ansichten gehen sowohl bezüglich der Individualität als auch betreffs der Stellung desselben und seiner Beziehungen zu den anderen Kohlenhydraten weit auseinander. Es galt anfangs als einheitlicher Stoff und wurde zuerst zu den Pflanzenschleimen, späterhin von Berzelius seiner Jodreaction wegen zu den Stärkearten gezählt und daher allgemein Flechtenstärkemehl oder Moosstärkemehl genannt, obwohl ihm gerade die charakteristische Eigenschaft des Amylums, in gesonderten, organisirten

Körnern aufzutreten, gänzlich abgeht. Vogel hielt dasselbe für einen celluloseartigen Stoff und erklärte es mit dem Amyloïd für identisch, da es, wie dieses, die Zellenwandungen der Flechten ausmacht, Maschke stellte es hinwiederum mit seiner löslichen Stärke in Parallele und glaubte es aus gewöhnlichem Stärkemehl durch den Einfluss der in der Cetraria vorkommenden freien Säure entstanden.

Dass unter dem als Lichenin bezeichneten Körper nicht ein einheitliches Kohlenhydrat zu verstehen sei, ist aus den Arbeiten von Payen und Mulder, späterhin Knopp und Schnedermann und Berg zu entnehmen.

Nach Payen enthält Cetraria islandica neben Lichenin auch Inulin und nicht organisirte Stärke, und in ähnlichem Sinne behauptet Mulder, man müsse im isländischen Moose das Moosstärkemehl und das gewöhnliche Stärkemehl, welches sich in kleiner Menge darin vorfindet, unterscheiden.

Die beiden letztgenannten Forscher sowie auch Berg, welcher die letzte Arbeit über diesen Gegenstand geliefert und in der Cetraria gleichfalls zwei isomere, aber verschiedene Körper annimmt, nämlich das gallertige Lichenin und den jodbläuenden Stoff (Mulder's gewöhnliches Stärkemehl), kamen der Wahrheit am nächsten, während die diesbezüglichen Anschauungen von Knopp und Schnedermann auf Irrthum beruhen und hier kein weiteres Interesse beanspruchen.

Die Aufgabe, die wir uns in der vorliegenden Arbeit gestellt hatten, musste sich daher vor allem darauf beschränken, zunächst in Erfahrung zu bringen, welcher Natur das Lichenin, d. h. die in den heissen Auszügen der Cetraria islandica enthaltenen Stoffe seien und inwieweit die bisherigen Anschauungen gerechtfertigt erscheinen.

Eine grössere Partie (in der Regel 200 *g*) des trockenen und sortirten Mooses wurde vorerst mit einer 1—2 procentigen Auflösung von K_2CO_3 12 Stunden hindurch behandelt und nach dem Abgiessen des tief gefärbten Auszuges auf ein Sieb gebracht, unter einem Wasserstrahl gewaschen und in hohen Cylindergefässen durch längeres Liegen in Wasser, welches öfter gewechselt wurde, von den letzten Resten des Alkalis befreit. Das so präparirte Moos hatte stets eine frische grüne Färbung und

besass nichts von seinem früheren bitteren Geschmack. Nach dem Waschen wurde das Moos ungefähr mit der 20-fachen Menge destillirten Wassers zwei Stunden hindurch gekocht und der Absud noch in heissem Zustande durch dichte Leinwand colirt. Die Filtrate erscheinen, selbst nach dem intensivsten Reinigen und Waschen des Rohmaterials, stets trüb und gelbgefärbt und setzen nach dem Erkalten eine compacte grauweisse Gallerte in reichlicher Menge ab. Diese Gallertmassen, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit kaltem Wasser eine deutliche Jodreaction geben, repräsentiren nun jenen Körper, der bisher in den meisten Fällen als Lichenin bezeichnet wurde. Dieselben schrumpfen beim Trocknen unter bedeutendem Wasserverluste zu hornartigen, grau bis schwarz gefärbten Massen ein, die schwer zerreiblich sind und sich in heissem Wasser viel schwerer als zuvor lösen. Aus den wässrigen Lösungen fällt Alkohol gelblich gefärbte, sich zusammenballende Niederschläge, die in feuchtem Zustande ziemlich leicht löslich sind und mit Jod blau bis grün gefärbt werden. Die Lösungen sind stark opalisirend, werden aber klar auf einen geringen Zusatz von Kalilauge hin. Einige Polarisationsversuche, welche mit solchen Lösungen, von verschiedenen Darstellungen stammend, ausgeführt wurden, lieferten so variable Zahlen, dass die bereits von Anderen behauptete Ansicht von dem Vorhandensein zweier verschiedener Körper neue Bestätigung fand.

Um die Trennung dieser Substanzen zu bewerkstelligen, wurden mehrere Wege eingeschlagen, von denen schliesslich der folgende, als der beste und bequemste, stets zu günstigen Resultaten führte: Die aus den filtriten Extracten ursprünglich ausgeschiedenen Gallerten wurden nach dem Decantiren der darüber stehenden mehr oder weniger klaren Flüssigkeit in feuchtem Zustande in reichlichen Mengen heissen Wassers gelöst und auf einem Warmbadtrichter von den noch vorhandenen Verunreinigungen filtrirt. Letztere Operation geht zwar langsam, bei Beobachtung der hiebei nothwendigen Massregeln aber anstandslos von statten.

Es ist nicht empfehlenswerth, sich hiebei der Wasserluftpumpe zu bedienen, da die stets heiss gehaltenen Lösungen ein gänzliches Aufweichen und in Folge dessen ein bald eintretendes

Reissen des Filters veranlassen; man bedient sich am besten eines Faltenfilters, das nach einiger Zeit gewechselt werden muss.

Die so erhaltenen Filtrate setzen nach dem Erkalten den grössten Theil ihres gelösten Inhaltes in Form der bekannten gallertigen Niederschläge ab, die sich besonders dann leicht filtriren und waschen lassen, wenn sie durch Ausfrieren der Lösungen erhalten wurden.

Der bisher beschriebenen Operation mussten die Gallerten in der Regel dreimal unterzogen werden, bis schliesslich ein Product resultirte, das mit Jod weder in festem noch in gelöstem Zustande eine Reaction gab. Behufs weiterer Reinigung und Verarbeitung wurde es aus heiss bereiteten wässrigen Lösungen mittelst Alkohol gefällt und in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Die äusseren Eigenschaften dieses Körpers, für den wir den Namen Lichenin beibehalten wollen, sind, bis auf die Jodreaction, die der ursprünglichen Gallerte:

Derselbe besitzt keinen Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer löslich und liefert in heissem Wasser Solutionen, die stets trüb erscheinen und in diesem Zustande auch nicht polarisirt werden konnten. Lässt man solche Lösungen gefrieren, so erhält man beim langsamen Aufthauen den weitaus grössten Theil des gelöst gewesenen Körpers in fester Form wieder. Derselbe gleicht dann äusserlich und unter dem Mikroskop gefrorenem Stärkekleister.

Jod und Schwefelsäure bewirken keine Blaufärbung, wie etwa beim Amyloïd; concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die trockene Substanz sehr schwer, auf die feuchte nur wenig lösend ein. Dagegen wird dieselbe ohne besondere Schwierigkeiten in concentrirter Salzsäure aufgenommen, und zwar wieder die feuchte Masse leichter als die trockene und hornartige.

Aus letzteren Lösungen, die stets gelb bis braun gefärbt sind, fällt überschüssiger Alkohol bisweilen schneeweisse Niederschläge, die den ursprünglichen und unverändert gebliebenen Körper repräsentiren, sofern die Einwirkung der rauchenden Salzsäure nicht von längerer Dauer war. Bleiben dagegen die durch Verreiben der Gallerte mit Salzsäure erhaltenen Lösungen längere Zeit sich selbst überlassen, so geht die ursprüngliche

Substanz in leichter lösliche Modificationen über, die mittelst Alkohol aus den salzsauren Lösungen gefällt werden können.

Diese Modificationen sind dextrinartige Umsetzungsproducte des Lichenins und identisch mit Dextrinen, die wir bei der Verzuckerung desselben mittelst verdünnter Schwefelsäure erhielten und die später besprochen werden sollen.

Die wässrigen Lösungen des Lichenins geben gleich dem Amylum mit Gerbsäure und Bleiessig einen reichlichen Niederschlag, werden aber durch Bleizucker, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt.

Einwirkung verdünnter, kochender Säuren auf Lichenin.

Das die im isländischen Moose vorfindbaren Kohlenhydrate beim Kochen mit verdünnten Säuren einen gährungsfähigen Zucker liefern, berichtet bereits Kirchhoff. Von Stenberg wurde sogar der Versuch gemacht, die Cetraria, sowie einige andere licheninhaltigen Flechten zur Spiritusfabrication zu verwenden. Über die Natur des aus dem Lichenin hervorgehenden Zuckers existirten aber bis vor kurzem keine sicheren Angaben, so dass selbst so viel gelesene Handbücher wie Husemann und Ebermayer über diesen Gegenstand keine bestimmten Aufzeichnungen zu bringen vermochten. In Gmelin's Handbuch findet sich auf pag. 741 die einfache Thatsache registrirt, dass sich aus Lichenin Rechtstraubenzucker bilde; dasselbe sagen Knop und Schnedermann (J. pr. Chem. 40, auf pag. 397) aus. Nähere Daten sind aber nicht angegeben. Im vorigen Jahre berichtete R. W. Bauer[1] über die aus den in heissem Wasser löslichen Kohlenhydraten der Cetraria entstehende Zuckerart, für welche er ein Rotationsvermögen von $(\alpha)\,D = +\,46{\cdot}85°$ findet und damit die Zugehörigkeit der Flechten-Kohlenhydrate zu der Dextrose liefernden Gruppe nachweist. Bemerken wollen wir hiezu, dass Bauer nur schwierig den gebildeten Zucker in krystallisirtem Zustande zu erhalten vermochte.

Es war naheliegend, dass wir auf die bisher angestellten Versuche und Erfahrungen hin die von uns hergestellten reinen

[1] Journ. pr. Chem. N. F. 34, pag. 50.

Gallertmassen des Lichenins gleichfalls einem Hydratationsprocesse unterwarfen, um die Natur des hiebei entstehenden Zuckers definitiv festzustellen und sich in Folge dessen auch über die Stellung des vorliegenden Kohlenhydrates klar zu werden.

Die Verzuckerung wurde in der bei der Stärke üblichen Weise mittelst verdünnter 5-procentiger Schwefelsäure ausgeführt. Auf je 20 Grm. der festen Substanz kamen 1 Liter der verdünnten Säure. Die Kochdauer betrug 6 Stunden. Nach dem Absättigen mit $BaCO_3$ in der Hitze und Abfiltriren der entsäuerten Zuckerlösungen erhielten wir in allen Fällen äusserst klare, nur schwach gelb gefärbte Filtrate, die nach dem Eindampfen honigähnliche, sehr süsse syrupöse Massen darstellten. In der Regel erstarrte dieser Syrup nach dem Vermischen mit etwa 95% Alkohol bereits nach einigen Stunden zu einem festen Krystallbrei, der nach dem Abpressen fast rein weiss erschien. Beim Kochen mit 80—85% Alkohol wurde die Krystallmasse bis auf eine verschwindend kleine Menge eines sich flockig ausscheidenden Körpers gelöst, ohne dass beim Erkalten der so erhaltenen alkoholischen Solution eine weitere Ausscheidung von etwa vorhandenen Dextrinen erfolgte. Aus den Lösungen krystallisirt bald ein rein weisses Product.

Die von verschiedenen Darstellungen herrührenden, aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten, rein weissen Präparate ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

1. $L = 100 \quad c = 2 \cdot 24 \quad a = +3 \cdot 525$ (nach $1^1/_2$tagelangem Stehen)[1]

$$(\alpha)j = +54 \cdot 36°$$

2. $L = 100 \quad c = 1 \cdot 9477 \quad a = +3 \cdot 13$ (nach 20-stündigem Stehen)

$$(\alpha)j = +55 \cdot 52°$$

Die wässrigen Lösungen zeigen frisch bereitet deutliche Birotation. In beiden Fällen waren die krystallisirten Producte

[1] c = Grm. trockene Substanz in 100 CC. Wasser.
a = abgelesene Scalentheile für $(\alpha)j = \frac{10^4 . \alpha}{L . c}$, wobei
$\alpha = a . 0 \cdot 8455$ ist.

über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

3. Eine bei 100° im Vacuum getrocknete Probe zeigte in ihrer wässrigen Lösung für

$$L = 100 \qquad c = 3{\cdot}2107 \qquad a = +4{\cdot}88$$
$$(\alpha)j = +52{\cdot}51°$$

Die vorstehenden Werthe sprechen dafür, dass wir es im vorliegenden Falle mit Dextrose, und zwar in Nr. 1 und 2 mit einem Hydrat derselben, in Nr. 3 mit einem Anhydrid zu thun haben.

Desgleichen stimmt das Kupferreductionsvermögen des gewonnenen Licheninzuckers mit jenem des Traubenzuckers vollkommen überein:

50 CCtm. einer 1% Lösung zersetzten 101·1 CCtm. Fehling'scher Lösung mit 4 Volumen Wasser verdünnt.

Die besonders leichte und elegante Überführung des Lichenins in krystallisirten Traubenzucker verdient umso grössere Beachtung, als die Menge des in der oben erwähnten Flechtenart enthaltenen Kohlenhydrates eine sehr beträchtliche ist und des in manchen Gegenden leicht zu beschaffenden Rohmaterials wegen auch in der Industrie Verwerthung finden könnte.

Das Lichenin verzuckert sich ungleich leichter als Cellulose und kann diesbezüglich nur der Stärke an die Seite gestellt werden.

Bei dem Verzuckerungsprocesse des Lichenins bilden sich analog wie bei der Stärke und Cellulose nichthydratisirte Zwischenglieder, die als Lichenin-Dextrine aufzufassen wären, die jedoch ein von den bisher bekannten Dextrinen anderer Kohlenhydrate völlig abweichendes Verhalten aufweisen.

Die beim Hydratationsprocesse des Lichenins successive zur Bildung gelangenden dextrinartigen Zwischenproducte zeigen ein constantes Verhalten gegen das polarisirte Licht, ihr Rotationsvermögen ist nämlich gleich Null, dagegen steigt mit der Löslichkeit das Reductionsvermögen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Dextrin 1. Eine Licheninlösung, die 20 Grm. fester Substanz auf 1 Liter 5-procentiger Schwefelsäure enthielt, wurde eine Stunde

in lebhaftem Kochen auf dem Rückflusskühler erhalten, hierauf mit einem kleinen Überschuss von $BaCO_3$ abgesättigt, filtrirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fällt Alkohol einen schneeweissen, pulverförmigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein Product darstellt, welches leicht zerreiblich und reinem Stärkemehl ähnlich ist. Der Körper ist geschmacklos, klebt an den Zähnen und ist nur in heissem Wasser löslich. Die Lösungen sind klar und nicht opalisirend.

Aus denselben fällt nach dem Erkalten ein grosser Theil des festen Körpers flockig, beim Ausfrieren jedoch in Form sehr kleiner, regelmässiger, kugeliger Gebilde heraus.

Dadurch unterscheidet sich dieser Körper von den schwer löslichen Cellulosedextrinen, die sich aus ihren Lösungen weder freiwillig noch beim Gefrieren absetzen. Dass das vorliegende Product der Gruppe der Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ angehöre, lehrte eine Elementaranalyse.

0·1894 bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0·3064 Grm. Kohlensäure und 0·1084 Grm. Wasser, das sind 44·12% Kohlenstoff und 6·38% Wasserstoff.

Die wässerigen Lösungen des Dextrins werden mit Tannin und Bleiessig, nicht durch Barytwasser und Bleizucker gefällt.

Das Rotationsvermögen, das in einer concentrirten Lösung bestimmt wurde, ist gleich Null.

Dagegen ist das Kupferreductionsvermögen ein ziemlich beträchtliches:

Für $S = 0·2559$, $R = 0·0843$ berechnet sich $R_1 = 0·3294$.[1]

Dextrin 2 wurde nach zweistündigem Kochen der Licheninlösung in derselben Weise erhalten.

Es ist etwas löslicher als das erstgenannte Dextrin und lässt sich nicht mehr so leicht ausfrieren.

Rotationsvermögen = Null.

$S = 0·0933$ $R = 0·0521$ $R_1 = 0·5584$.

Dextrin 3. Nach vierstündigem Kochen und Absättigen mit $BaCO_3$ aus der filtrirten, stark eingeengten Lösung durch einen

[1] S = Grm. wasserfreier Substanz, die zur Reduction gelangte.
R = Grm. Kupferoxyd, die bei der Reduction geliefert wurden.
R_1 = Grm. Kupferoxyd, auf 1 Grm. wasserfreier Substanz bezogen.

grossen Überschuss von Alkohol gefällt. Der Niederschlag war stark hygroskopisch.

Rotationsvermögen = Null.

$S = 0 \cdot 4614$ $R = 0 \cdot 2780$ $R_1 = 0 \cdot 6025$.

Die Lösungen der beiden letzten Dextrine werden durch Tannin und Bleiessig nicht mehr gefällt. Aus dem Verhalten der Dextrinlösungen im polarisirten Lichte ist zu schliessen, dass auch dem unveränderten Lichenin kein Rotationsvermögen zukommt.

Es wurde bereits im Eingange erwähnt, dass die aus den heissen Auszügen der Flechte zur Ausscheidung gelangten Gallerten des Lichenins mit Jod eine deutliche Blaufärbung geben. Viel intensiver tritt diese Reaction in den von den Gallerten ablaufenden Filtraten ein. In diesen Antheilen musste denn auch das zweite Kohlenhydrat, welches die Blaufärbung mit Jod hervorruft, gesucht werden.

Die stark verdünnten Filtrate wurden zu diesem Behufe eingedampft. Hiebei scheiden sich an der Oberfläche Gallerthäute von noch gelöst gebliebenem Lichenin ab, die mit dem zweiten Körper imprägnirt stets deutliche Jodreactionen zeigen.

Nach dem Erkalten und längeren Stehenlassen der eingeengten Lösungen scheiden sich noch bedeutende Mengen von Lichenin ab.

Um letztere möglichst vollständig zu entfernen, empfiehlt es sich, die stark concentrirten Lösungen gefrieren zu lassen. Dabei wird allerdings durch das sich ausscheidende Lichenin etwas von dem zweiten Kohlenhydrate mitgerissen, aber dieser Weg ist noch immer vortheilhafter als etwa fractionirtes Fällen mittelst Alkohol, das nur schwer zum Ziele führt.

In dem Masse als die Lösungen freier an Lichenin werden, steigt das Rotationsvermögen derselben.

Es gelingt aber nicht, die Licheningallerte durch Ausfrieren vollständig zu entfernen, stets bleiben in der Flüssigkeit grosse Mengen der letzteren Substanz zurück, die durch das wiederholte Eindampfen löslich geworden, die Eigenschaft sich gallertig auszuscheiden verloren hat, und drücken das Rotationsvermögen oft bedeutend herab. Die zuletzt resultirenden, von der ausgefrorenen

Licheningallerte abfiltrirten Flüssigkeiten sind durch färbende Substanzen etc. stets stark verunreinigt und müssen daher durch ein- oder zweimaliges Umfällen mittels starken Alkohols gereinigt werden. Die gelb gefärbten, flockigen Niederschläge lösen sich in feuchtem Zustande leicht in kaltem Wasser zu meist trüben Flüssigkeiten und werden nach dem Trocknen zu hornartigen, schwer löslichen Massen. Sie bestehen zum grössten Theile aus dem sich mit Jod blau färbenden Kohlenhydrate und aus geringen Antheilen von Lichenin.

Dass letztere Substanz noch immer vorhanden ist, ergibt sich direct aus weiteren Versuchen, die sämmtlich mit dem Alkoholniederschlage ausgeführt wurden:

1. Ein Theil dieses Niederschlages wurde in wässriger Lösung zur Polarisation benützt.

Die feste Substanz der hiebei verwendeten Lösungen wurde durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. bestimmt. Da sich die Rückstände stets als aschenhältig erwiesen, so wurden sie nach dem Trocknen verkohlt und die zurückgebliebene Asche in Abzug gebracht.

Wir fanden für

$$L = 100 \qquad c = 0{\cdot}4570 \qquad a = +\,1{\cdot}36$$
$$(\alpha)j = +\,102{\cdot}82°$$

2. Ein zweiter und grösserer Antheil des Alkoholniederschlages wurde in wässriger Lösung mit frisch bereitetem Malzaufguss fünf Stunden hindurch bei 60° C. behandelt. Die Jodreaction, die mit der ursprünglichen Lösung ausgeführt deutlich blau ist, ändert sich rasch, indem sie bereits nach 3—4 Minuten einer Grünfärbung Platz macht, um nach weiteren drei Minuten gänzlich zu verschwinden.

Diastase wirkt demnach auf das mit Jod sich blaufärbende Kohlenhydrat ähnlich wie auf Stärke ein. Nach fünfstündigem Behandeln der mit Malzinfus versetzten Lösungen wurden letztere aufgekocht, filtrirt und die trüb durchlaufende Flüssigkeit mit dem anderthalbfachen Volumen 95% Alkohols versetzt. Es entstand ein ziemlich bedeutender Niederschlag, der auf Zusatz weiterer Mengen von Alkohol sich nicht gemehrt hat.

Um sicher zu sein, dass mit dem Alkohol nicht etwa noch vorhandene Dextrine des zugesetzten Malzaufgusses mitgefällt

wurden, wurde mit demselben ein Parallelversuch unter Einhaltung derselben Bedingungen (als Dauer der Einwirkung, Concentration, Temperatur etc.) ausgeführt. Man konnte sich überzeugen, dass nach beendigter Operation ein dreifaches Volumen zugesetzten Alkohols keine Trübung verursachte. Es musste daher der in der ersten Lösung erzeugte Niederschlag einem Körper angehören, der von Diastase intact geblieben ist.

Dieser Niederschlag löste sich nicht vollkommen in kaltem Wasser. Der gallertige, ungelöste Rückstand bestand aus Lichenin, das in Lösung Gegangene ergab im polarisirten Lichte für

$$L = 100 \quad \cdot c = 0{\cdot}5166 \quad a = +2{\cdot}25$$
$$(\alpha)j = +150{\cdot}47°$$

Der gefundene Rotationswerth deutet auf eine in der Lösung befindliche hoch polarisirende Substanz hin, die als ein durch Diastase erzeugtes dextrinartiges Derivat des sich mit Jod blau färbenden Kohlenhydrates anzusehen ist.

3. Der Alkoholniederschlag wurde nochmals in Wasser gelöst und einer fractionirten Fällung mittelst Alkohol unterworfen.

Es gelingt nicht, die blau sich färbende Substanz von den letzten Resten des Lichenins zu trennen, da bei noch so vorsichtigem Zusatz von Alkohol der entstehende Niederschlag neben dem Lichenin auch den grössten Theil des gesuchten Körpers enthält. Die Filtrate besitzen dann nur mehr wenig feste Substanz gelöst, die auf weiteren Zusatz von Alkohol flockig niederfällt. Dieselbe gleicht nach längerem Liegen über Schwefelsäure trockenem Stärkekleister und löst sich in alkoholfeuchtem Zustande leicht zu klaren, gelb gefärbten Solutionen, die sich mit Jod rothviolett bis roth färben, also die Reaction der Erythrodextrine zeigen.

Es ist unzweifelhaft, dass wir es im vorliegenden Falle mit Umwandlungsproducten des mit Jod sich blau färbenden Kohlenhydrates zu thun haben.

$$\text{Für } L = 100 \quad c = 0{\cdot}8336 \quad a = +3{\cdot}98$$
$$(\alpha)j = +164{\cdot}95°.$$

Der gefundene Rotationswerth stimmt mit dem des Amylodextrins und der Erythrodextrine gut überein, was zu dem Schlusse

berechtigt, dass der noch unveränderten und mit Jod sich blau färbenden Substanz ein höheres Polarisationsvermögen zukommt, also ähnlich dem der gewöhnlichen Stärke oder des Amylums.

Nach dem Verhalten des mit Jod blau sich färbenden Kohlenhydrates gegenüber Diastase, Jod und der Ebene des polarisirten Lichtes sind wir schon jetzt berechtigt, dasselbe als einen amylumartigen Körper zu bezeichnen, der ungeformt und in löslicher Modification in der isländischen Flechte vorfindbar ist.

4. Der ursprüngliche Alkoholniederschlag wurde durch Verreiben mit concentrirter rauchender Salzsäure zur Lösung gebracht, letztere nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser abfiltrirt und, da fractionirtes Fällen Schwierigkeiten bereitete, mittelst Alkohol gänzlich ausgefällt.

Der erzeugte Niederschlag wurde nun, nachdem die Säure durch anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol entfernt worden war, noch auf dem Filter mit Wasser behandelt und das ablaufende Filtrat in zwei gleichen Portionen aufgefangen und in beiden Fällen auf sein Verhalten gegen Jod und im polarisirten Lichte untersucht.

Die erste Solution gab mit Jod eine tief burgunderrothe Färbung.

$$L = 100 \qquad c = 5 \cdot 0024 \qquad a = + 23 \cdot 52$$
$$(\alpha) j = + 162 \cdot 44°$$

Die zweite Lösung gab mit Jod eine hellrothe Färbung.

$$L = 100 \qquad c = 1 \cdot 8038 \qquad a = + 7 \cdot 605$$
$$(\alpha) j = 145 \cdot 66°$$

Der auf dem Filter noch gebliebene Rückstand wurde, da kaltes Wasser nur mehr geringe Antheile desselben zu lösen vermochten, in heissem Wasser gelöst, und, da die Lösung nach dem Erkalten trüb blieb, durch Kalilösung klar gemacht und polarisirt.

Jod bewirkte in der noch alkalifreien Lösung eine schwache Rothfärbung.

$$L = 100 \qquad c = 1 \cdot 809 \qquad a = + 1 \cdot 58$$
$$(\alpha) j = + 30 \cdot 17°$$

Aus diesen Daten ist abermals zu ersehen, dass die im Niederschlage enthaltenen Körper in der That von zweierlei Art sind. Zuerst gingen fast ausschliesslich nur Dextrine, welche durch Einwirkung der Salzsäure aus dem jodbläuenden Stoff entstanden, in Lösung über, bei weiterer Behandlung mit Wasser wurden von letzterem neben roth sich färbenden Dextrinen auch geringe Antheile des durch die Salzsäure löslicher gewordenen Lichenins aufgenommen, bis schliesslich fast nur das Lichenin mit einem geringen Reste der Dextrine am Filter blieb.

Es lehrt daher auch dieser letzte Versuch, dass die ursprünglichen und wie oben beschrieben wurde, erhaltenen Alkoholniederschläge, welche in ihrer Hauptmenge aus dem zweiten, mit Jod sich bläuendem Stoff bestehen, neben diesem stets noch geringe, schwer trennbare Antheile von Lichenin enthalten. Es geht dies besonders deutlich hervor, wenn man sich die Ergebnisse des ersten Versuches, wo das Rotationsvermögen durch das nicht rotirende Lichenin stark herabgedrückt erscheint, mit demjenigen der späteren Versuche vor Augen hält, in denen es wenigstens gelang, die auf verschiedene Art erzeugten, hoch rotirenden Dextrine des gesuchten Körpers zu isoliren.

Obzwar es uns auf diese Weise nicht gelang, diesen Körper selbst in unverändertem und reinem Zustande zu erhalten, so ist man auf Grund der gefundenen Thatsachen dennoch berechtigt, denselben als eine leichter lösliche, desorganisirte Modification der gewöhnlichen Stärke anzusehen.

Es dürfte daher empfehlenswerth sein, das zweite in der isländischen Flechte vorkommende und mit Jod sich blau färbende Kohlenhydrat mit dem Namen Flechtenstärke, der früher zur Bezeichnung für die Gesammtmasse der aus der Flechte ausziehbaren Kohlenhydrate gedient hatte, zu benennen.

Die Flechten- oder Licheninstärke ist, wie wir uns mehrfach überzeugen konnten, in sehr geringen Mengen in der Cetraria enthalten und zeigt in ihren wässrigen Lösungen durchwegs die Eigenschaften gekochter Stärkesolutionen.

Gelöste Licheninstärke wird durch Tanninlösungen, Bleiessig und Barytwasser gefällt.

Rückblick.

Die aus der Cetraria erhaltenen heissen wässrigen Auszüge enthalten zwei Kohlenhydrate.

Das in der Hauptmenge vorhandene, für welches wir die Bezeichnung Lichenin beibehalten, ist eine im kalten Wasser schwer lösliche Gallerte, die durch Jod nicht gebläut wird, kein Rotationsvermögen besitzt und in heissem Wasser zu opalisirenden Flüssigkeiten gelöst wird.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Lichenin neben nicht rotirenden Dextrinen leicht krystallisirbaren Traubenzucker.

Das zweite Kohlenhydrat, für welches die Bezeichnung Lichenin- oder Flechtenstärke am passendsten erscheint, besitzt nur die Eigenschaften und das Verhalten einer löslichen Modification der gewöhnlichen Stärke.

Allgemeine Methode zur Berechnung der speciellen Elementenstörungen in Bahnen von beliebiger Excentricität.

Von Dr. J. Gerst,
Adjunct der k. k. Sternwarte in Gras.

(Mit 1 Holzschnitt und 1 Tabelle.)

1.

Zur Berechnung der speciellen Störungen sind bekanntlich drei Methoden im Gebrauche, nämlich die Encke'sche Methode zur Berechnung der Störungen der rechtwinkligen Coordinaten die Hansen-Tietjen'sche zur Berechnung der Störungen der Polarcoordinaten und die Methode der Variation der Constanten zur Berechnung der Störungen der Elemente. Wenn es sich darum handelt, die Störungen während eines grösseren Zeitraumes zu ermitteln, so verdient die letzterwähnte Methode entschieden den Vorzug vor den beiden anderen, so lange es sich um Bahnen von mässiger Excentricität handelt, während sie bei nahezu parabolischen Bahnen unbrauchbar wird. Der Grund hievon liegt in der Wahl der Elemente, unter denen sich Grössen befinden, welche in der Parabel ihre Bedeutung verlieren. Diese Grössen sind die mittlere Anomalie M (respective die mittlere Länge L) zur Zeit der Epoche und die mittlere tägliche Bewegung μ. Bezeichnet man mit s die doppelte Fläche des der wahren Anomalie v entsprechenden Sectors, mit e die Excentricität und mit p den Parameter, so ist

für die Ellipse:	für die Hyperbel:
$\cos E = \frac{e + \cos v}{1 + e \cos v}$	$\sec F = \frac{e + \cos v}{1 + e \cos v}$
$M = E - e \sin E$	$M = e \operatorname{tg} F - l \operatorname{tg}(45° + {}^1/_2 F)$
$s = \frac{p^2 M}{(1-e^2)^{3/2}}$	$s = \frac{p^2 M}{(e^2-1)^{3/2}}$

Sind nun keine Störungen vorhanden, so ist s der Zeit (t) proportional, und da der Factor von M constant ist, so ist auch M der Zeit proportional, d. h. es ist $M = \mu t$, jedoch nur so lange, als der weggelassene Factor einen endlichen Werth besitzt, während im entgegengesetzten Falle ($e = 1$) $M = \mu = 0$ wird. Lässt man hingegen den erwähnten Factor nicht weg, so tritt an die Stelle von M die Grösse s und an die Stelle von μ die doppelte Flächengeschwindigkeit f. Die Grössen s und f behalten nun bei jedem beliebigen Werthe der Excentricität ihre Bedeutung und ihre endlichen Werthe bei und sollen daher statt M (respective L) und μ als Elemente zu Grunde gelegt werden. Es ist also der Einfluss der Störungen auf folgende Elemente zu untersuchen:

s = doppelte, vom Radiusvector in der Zeit vom Perihel-durchgange bis zur gegebenen Epoche durchlaufene Fläche.

f = doppelte Flächengeschwindigkeit.

e = Excentricität.

Ω = Länge des aufsteigenden Knotens.

i = Neigung.

π = Länge des Perihels.

2.

Der Einfluss eines störenden Planeten P_1 äussert sich bekanntlich darin, dass der gestörte Planet (oder Comet, wie hier ein- für allemal bemerkt werden soll) P die gegen P_1 gerichtete Beschleunigung $\frac{k^2 m_1}{PP_1^2}$ erfährt, wo k die Gauss'sche Constante des Sonnensystems und m_1 die Masse des störenden Planeten in Theilen der Sonnenmasse bedeutet. Ausserdem muss die Beschleunigung $\frac{k^2 m_1}{SP_1^2}$, welche die Sonne S von Seite des störenden

Planeten erfährt, im entgegengesetzten Sinne auf den gestörten Planeten übertragen werden, da es sich um dessen relative Bewegung in Bezug auf die Sonne handelt. Jede dieser beiden Beschleunigungen kann zweckmässig in drei Componenten zerlegt werden, von denen die erste in der Richtung des Radiusvectors SP des gestörten Planeten, die zweite senkrecht darauf in seiner Bahnebene und die dritte senkrecht auf beiden wirkt. Sind ξ, η, ζ die Coordinaten des störenden Planeten in Bezug auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt sich in P befindet, und dessen Achsen die soeben angegebenen Richtungen haben, und setzt man $SP = r$, $SP_1 = r_1$, $PP_1 = \rho$, so liefert die erstere Beschleunigung die Componenten $\frac{k^2 m_1 \xi}{\rho^3}$, $\frac{k^2 m_1 \eta}{\rho^3}$, $\frac{k^2 m_1 \zeta}{\rho^3}$ und die letztere die Componenten $-\frac{k^2 m_1 (\xi + r)}{r_1^3}$, $-\frac{k^2 m_1 \eta}{r_1^3}$, $-\frac{k^2 m_1 \zeta}{r_1^3}$, folglich erhält man für die störenden Beschleunigungscomponenten R, S, W die Werthe

$$R = k^2 m_1 \cdot \left(K\xi - \frac{r}{r_1^3} \right)$$
$$S = k^2 m_1 \cdot K\eta$$
$$W = k^2 m_1 \cdot K\zeta,$$

wo $K = \frac{1}{\rho^3} - \frac{1}{r_1^3}$ gesetzt wurde. Um die hierin vorkommenden Coordinaten des störenden Planeten zu berechnen, geht man von einem Coordinatensystem aus, dessen Anfangspunkt im Sonnencentrum S liegt, dessen XY-Ebene mit der Ekliptik zusammenfällt und dessen X-Achse nach dem aufsteigenden Knoten der Bahnebene des gestörten Planeten gerichtet ist. In Bezug auf dieses System haben die Coordinaten des störenden Planeten, wenn λ_1 und β_1 dessen heliocentrische Länge und Breite bedeuten, die Werthe

$$r_1 \cos \beta_1 \cos(\lambda_1 - \Omega)$$
$$r_1 \cos \beta_1 \sin(\lambda_1 - \Omega) = a \cos A$$
$$r_1 \sin \beta_1 = a \sin A,$$

wo a die Entfernung des störenden Planeten von der X-Achse und A ihren Neigungswinkel gegen die XY-Ebene bedeutet. Dreht man das System um die X-Achse derart, dass die XY-Ebene

mit der Bahnebene des gestörten Planeten zusammenfällt, d. h. um den Winkel i, so erhalten die Coordinaten von P_1 die Werthe

$$r_1 \cos\beta_1 \cos(\lambda_1 - \Omega) = b \cos B$$
$$a \cos(A - i) = b \sin B$$
$$a \sin(A - i),$$

wo b die Entfernung des störenden Planeten von der neuen Z-Achse und B ihren Neigungswinkel gegen die neue XZ-Ebene bedeutet. Dreht man nun das System um die Z-Achse derart, dass die X-Achse mit dem Radiusvector r des gestörten Planeten P zusammenfällt, d. h. um den Winkel u (Argument der Breite) und verlegt ferner den Anfangspunkt von S nach P, so erhält man für die gesuchten Coordinaten von P_1 die Werthe

$$\xi = b \cos(B - u) - r$$
$$\eta = b \sin(B - u)$$
$$\zeta = a \sin(A - i).$$

Bei der Berechnung von $\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ kommen nur die absoluten Werthe von ξ, η, ζ in Betracht und zwar erfolgt dieselbe am bequemsten, wenn man den grössten der drei Werthe $= d \cos\theta$ und den kleinsten $= d \sin\theta$ setzt, hieraus d rechnet und diese Grösse mit dem mittleren der drei Werthe in analoger Weise verbindet, indem man den grösseren Werth $= \rho \cos\vartheta$ und den kleineren $= \rho \sin\vartheta$ setzt, woraus sich ρ ergibt. Bei dieser Berechnungsweise können die Winkel θ und ϑ 45° nicht überschreiten und man kann stets von der Tangente direct auf den Cosinus übergehen, da die Winkel selbst nicht benöthigt werden. Stellt man schliesslich die Formeln zur Berechnung von R, S, W zusammen, so hat man

$$\left.\begin{aligned}
a \cos A &= r_1 \cos\beta_1 \sin(\lambda_1 - \Omega) \\
a \sin A &= r_1 \sin\beta_1 \\
b \cos B &= r_1 \cos\beta_1 \cos(\lambda_1 - \Omega) \\
b \sin B &= a \cos(A - i) \\
\xi &= b \cos(B - u) - r \\
\eta &= b \sin(B - u) \\
\zeta &= a \sin(A - i)
\end{aligned}\right\} \quad 1)$$

$$\left.\begin{aligned} K &= \frac{1}{(\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2})^3} - \frac{1}{r_1^3} \\ R &= k^2 m_1 \cdot \left(K\xi - \frac{r}{r_1^3}\right) \\ S &= k^2 m_1 \cdot K\eta \\ W &= k^2 m_1 \cdot K\zeta. \end{aligned}\right\} \quad 1)$$

3.

Ist c die Geschwindigkeit von P und α der Winkel, welchen ihre Richtung mit der Verlängerung von r bildet, so ist durch r, c, α die Grösse und Gestalt des von P beschriebenen Kegelschnittes, sowie die Position von P in demselben bestimmt. Man hat nämlich die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} f = k\sqrt{p} &= rc \sin\alpha \\ e\cos v &= \frac{(\sqrt{p})^2}{r} - 1 \\ e\sin v &= \frac{\sqrt{p}\, c\cos\alpha}{k}, \end{aligned}\right\} \quad 2)$$

aus denen die Werthe von $\sqrt{p}$, e, v hervorgehen, und zwar ist die erste dieser Gleichungen der bekannte Ausdruck für die doppelte Flächengeschwindigkeit, die zweite ist die Polargleichung des Kegelschnittes und die dritte geht aus der zweiten durch Differentiation nach v und Berücksichtigung von $\frac{dv}{dt} = \frac{k\sqrt{p}}{r^2}$ hervor.

Die in Folge der Störungen auftretenden Beschleunigungscomponenten sind die ersten Differentialquotienten der entsprechenden Geschwindigkeitscomponenten; ihr Einfluss besteht daher darin, dass sie während der unendlich kleinen Zeit dt den in den obigen Gleichungen vorkommenden Geschwindigkeitscomponenten $c\cos\alpha$ und $c\sin\alpha$ die Incremente $d(c\cos\alpha) = R.dt$ und $d(c\sin\alpha) = S.dt$ ertheilen. Um die hieraus hervorgehenden Änderungen von $\sqrt{p}$, e, v zu finden, sind die Gleichungen 2) unter Voraussetzung eines constanten Werthes von r zu differentiiren, wobei zu bemerken ist, dass die dadurch erhaltene Änderung

von v nicht die einzig vorhandene ist, da ausser den störenden Beschleunigungscomponenten auch die gegen die Sonne gerichtete Beschleunigung vorhanden ist, in Folge deren sich r und r ändert, während $\sqrt{p}$ und e constant bleibt. Bezeichnet man nun zur Unterscheidung die in Folge der Störungen auftretenden ersten Differentialquotienten von $c\cos\alpha$, $c\sin\alpha$, $\sqrt{p}$, e, v nach der Zeit mit $\delta(c\cos\alpha)$, $\delta(c\sin\alpha)$, $\delta\sqrt{p}$, etc., so folgt durch Differentiation der Gleichungen 2)

$$\delta f = k.\delta\sqrt{p} = rS \qquad 3)$$

$$\delta(e\cos v) = \frac{2\sqrt{p}}{r}\,\delta\sqrt{p} = \frac{2\sqrt{p}}{k}\,S$$

$$\delta(e\sin v) = \frac{\sqrt{p}}{k}\,R + \frac{e\sin v}{\sqrt{p}}\,\delta\sqrt{p} = \frac{\sqrt{p}}{k}\,R + \frac{re\sin v}{k\sqrt{p}}\,S.$$

Um hieraus δe und δv zu erhalten, hat man die Gleichungen

$$\delta e = \sin v.\delta(e\sin v) + \cos v.\delta(e\cos v)$$
$$e.\delta v = \cos v.\delta\,(e\sin v) - \sin v.\delta\,(e\cos v),$$

wodurch man

$$\delta e = \frac{\sqrt{p}\sin v}{k}\,R + \left(\frac{re\sin^2 v}{k\sqrt{p}} + \frac{2\sqrt{p}\cos v}{k}\right)S$$

$$e.\delta v = \frac{\sqrt{p}\cos v}{k}\,R + \left(\frac{re\sin v\cos v}{k\sqrt{p}} - \frac{2\sqrt{p}\sin v}{k}\right)S$$

erhält. Multiplicirt man diese Gleichungen mit k, setzt $ke = e'$, $kv = v'$ und führt die Hilfsgrössen n und N durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{re\sin v}{\sqrt{p}} &= n\cos N\\ 2\sqrt{p} &= n\sin N\end{aligned}\right\} \qquad 4)$$

ein, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}\delta e' &= \sqrt{p}\sin v.R + n\sin(N+v).S\\ e.\delta v' &= \sqrt{p}\cos v.R + n\cos(N+v).S.\end{aligned}\right\} \qquad 5)$$

Die Gleichungen 3), 4) und 5) lassen also den Einfluss der störenden Beschleunigungscomponenten R und S auf die Grössen f, e, v bestimmen. Davon sind die beiden ersteren bereits Elemente, während an die Stelle von v das Element s zu treten hat. Da nun s eine Function von v, f, e ist, so hat man zunächst

$$\delta s = \frac{\partial s}{\partial v} \cdot \delta v + \frac{\partial s}{\partial f} \cdot \delta f + \frac{\partial s}{\partial e} \cdot \delta e,$$

oder, wenn man mit k multiplicirt und $ks = s'$ setzt,

$$\delta s' = \frac{\partial s}{\partial v} \cdot \delta v' + \frac{\partial s}{\partial \sqrt{p}} \delta f + \frac{\partial s}{\partial e} \cdot \delta e' \qquad 6)$$

und es sind nun die hierin vorkommenden partiellen Differentialquotienten zu ermitteln. Der Werth von $\frac{\partial s}{\partial v}$ ergibt sich unmittelbar aus der Bemerkung, dass in diesem Falle p und e, d. h. Grösse und Form des Kegelschnittes unverändert bleibt, folglich bekanntlich $\frac{\partial s}{\partial v} = r^2$ ist. Ebenso einfach gestaltet sich die Ermittlung von $\frac{\partial s}{\partial \sqrt{p}}$ durch die Bemerkung, dass in diesem Falle, wo sich nur p, d. h. die Grösse des Kegelschnittes ändert, der geänderte Sector mit dem ursprünglichen ähnlich ist. In Folge dessen kann man $s = Cp^2 = C(\sqrt{p})^4$ setzen, wo C eine Constante bedeutet.

Daraus folgt:

$$\frac{\partial s}{\partial \sqrt{p}} = 4C(\sqrt{p})^3 = \frac{4s}{\sqrt{p}}.$$

Eine umständlichere Untersuchung erfordert die Ermittlung von $\frac{\partial s}{\partial e}$. Da nämlich s durch verschiedene Formeln aus p, e, v erhalten wird, je nachdem $e < 1$, oder > 1, oder (nahe) $= 1$ ist, so hat man bei der Ableitung von $\frac{\partial s}{\partial e}$ drei Fälle zu unterscheiden, welche der Reihe nach behandelt werden sollen.

Es sei also zunächst $e < 1$. In diesem Falle ist bekanntlich

$$s = \frac{p^2}{(1-e^2)^{1/2}} (E - e \sin E) \qquad 7)$$

und man erhält durch partielle Differentiation nach e

$$\frac{1}{p^2}\cdot\frac{\partial s}{\partial e}=\frac{(1-e^2)^{1/2}[(1-e\cos E)\frac{\partial E}{\partial e}-\sin E]+3(1-e^2)^{1/2}e(E-e\sin E)}{(1-e^2)^3}.$$

Durch Beiziehung der Gleichung

$$\cos E=\frac{e+\cos v}{1+e\cos v}$$

folgt:

$$1-e\cos E=\frac{1-e^2}{1+e\cos v}$$

$$\frac{\partial E}{\partial e}=-\frac{1}{\sqrt{1-e^2}}\cdot\frac{\sin v}{1+e\cos v}$$

$$\sin E=\sqrt{1-e^2}\cdot\frac{\sin v}{1+e\cos v},$$

folglich erhält der Ausdruck in der eckigen Klammer den Werth

$$-\frac{\sqrt{1-e^2}\sin v\,.\,(2+e\cos v)}{(1+e\cos v)^2}=-\frac{\sqrt{1-e^2}\sin v\,.\left(1+\frac{p}{r}\right)}{p^2:r^2}=$$

$$=-\frac{\sqrt{1-e^2}\sin v\,.\,(p+r)}{p^2:r},$$

und wenn man ausserdem für $E-e\sin E$ den Werth aus 7) substituirt, so erhält man

$$\frac{\partial s}{\partial e}=\frac{1}{1-e^2}[3es-r(p+r)\sin v]. \qquad 8)$$

In ganz analoger Weise gestaltet sich die Entwicklung für $e>1$. In diesem Falle ist bekanntlich

$$s=\frac{p^2}{(e^2-1)^{3/2}}[e\,\mathrm{tg}F-l\,\mathrm{tg}(45^\circ+{}^1/_2F)] \qquad 9)$$

und man erhält durch partielle Differentiation nach e

$$\frac{1}{p^2}\cdot\frac{\partial s}{\partial e}=$$

$$\frac{(e^2-1)^{3/2}[(e\sec F-1)\sec F.\frac{\partial F}{\partial e}+\operatorname{tg}F]-3(e^2-1)^{1/2}e\{e\operatorname{tg}F-l\operatorname{tg}(45^\circ+{}^1/_2F)\}.}{(e^2-1)^3}$$

Durch Beiziehung der Gleichung

$$\sec F=\frac{e+\cos v}{1+e\cos v}$$

folgt:

$$e\sec F-1=\frac{e^2-1}{1+e\cos v}$$

$$\sec F\cdot\frac{\partial F}{\partial e}=\frac{1}{\sqrt{e^2-1}}\cdot\frac{\sin v}{1+e\cos v}$$

$$\operatorname{tg}F=\sqrt{e^2-1}\cdot\frac{\sin v}{1+e\cos v},$$

folglich erhält der Ausdruck in der eckigen Klammer den Werth

$$\frac{\sqrt{e^2-1}\sin v\,(2+e\cos v)}{(1+e\cos v)^2}=\frac{\sqrt{e^2-1}\sin v.\,(p+r)}{p^2:r}$$

und wenn man ausserdem für $e\operatorname{tg}F-l\operatorname{tg}(45^\circ+{}^1/_2F)$ den Werth aus 9) substituirt, so gelangt man abermals zur Gleichung 8), welche also in allen Fällen, wo e von der Einheit stark abweicht, in bequemer und sicherer Weise die Berechnung von $\frac{\partial s}{\partial e}$ gestattet.

Ist e nahe $=1$, so werden die Formeln 7), 8) und 9) unbequem, da bei der Berechnung eine grössere Anzahl von Decimalen verwendet werden müsste, als in den bisherigen Fällen und für $e=1$ werden dieselben gänzlich unbrauchbar, da sie die Form $\frac{0}{0}$ annehmen. In diesen Fällen kann man durch passende Reihenentwicklungen zum Ziele gelangen. Es ist zunächst

$$r=\frac{p}{1+e\cos v}=\frac{p}{(1+e)\cos^2\frac{v}{2}+(1-e)\sin^2\frac{v}{2}}=$$

$$=\frac{p}{(1+e)\cos^2\frac{v}{2}\left(1+\frac{1-e}{1+e}\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}\right)},$$

folglich das Differential des doppelten Sectors

$$r^2 dv = \frac{p^2 dv}{(1+e)^2 \cos^4 \frac{v}{2}} \left(1 + \frac{1-e}{1+e} \operatorname{tg}^2 \frac{v}{2}\right)^{-2} =$$

$$= \frac{2p^2 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{v}{2}\right) \cdot d \operatorname{tg} \frac{v}{2}}{(1+e)^2} \left(1 + \frac{1-e}{1+e} \operatorname{tg}^2 \frac{v}{2}\right)^{-2}.$$

Setzt man $\frac{1-e}{1+e} = \varepsilon$ und $\operatorname{tg} \frac{v}{2} = x$, so wird

$$r^2 dv = 2\left(\frac{p}{1+e}\right)^2 (1+x^2)\,(1+\varepsilon x^2)^{-2} dx =$$

$$= 2\left(\frac{p}{1+e}\right)^2 (1+x^2)\,(1 - 2\varepsilon x^2 + 3\varepsilon^2 x^4 \mp \ldots)\, dx,$$

woraus durch Integration folgt

$$s = 2\left(\frac{p}{1+e}\right)^2 \left[\left(x + \frac{x^3}{3}\right) - 2\varepsilon\left(\frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5}\right) + 3\varepsilon^2 \left(\frac{x^5}{5} + \frac{x^7}{7}\right) - \ldots\right],$$

oder wenn man $\varepsilon x^2 = \theta$ setzt,

$$s = 2\left(\frac{p}{1+e}\right)^2 \left[x\left(1 - \frac{2}{3}\theta + \frac{3}{5}\theta^2 - \frac{4}{7}\theta^3 + \ldots\right) + x^3\left(\frac{1}{3} - \frac{2}{5}\theta + \frac{3}{7}\theta^2 \mp \ldots\right)\right]$$

Hat man also Tafeln zur Verfügung, welche mit dem Argument $\theta = \frac{1-e}{1+e} \operatorname{tg}^2 \frac{v}{2}$ die Werthe von

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{1} - \frac{2}{3}\theta + \frac{3}{5}\theta^2 - \frac{4}{7}\theta^3 + \ldots \pm \frac{n}{2n-1}\theta^{n-1} \mp \ldots \\ P_3 &= \frac{1}{3} - \frac{2}{5}\theta + \frac{3}{7}\theta^2 - \frac{4}{9}\theta^3 + \ldots \pm \frac{n}{2n+1}\theta^{n-1} \mp \ldots \end{aligned}\right\} \quad 10)$$

geben, so erhält man

$$s = 2\left(\frac{p}{1+e}\right)^2 \left(P_1 \operatorname{tg} \frac{v}{2} + P_3 \operatorname{tg}^3 \frac{v}{2}\right). \qquad 11)$$

Differentiirt man diese Gleichung partiell nach e, so erhält man

$$\frac{\partial s}{\partial e} = -\frac{2s}{1+e} + 2\left(\frac{p}{1+e}\right)^2\left(\frac{dP_1}{d\vartheta}\operatorname{tg}\frac{v}{2} + \frac{dP_3}{d\vartheta}\operatorname{tg}^3\frac{v}{2}\right)\frac{\partial\vartheta}{\partial e}.$$

Nun ist

$$\left.\begin{aligned}\frac{dP_1}{d\vartheta} &= 2\left(-\frac{1}{3}+\frac{3}{5}\theta-\frac{6}{7}\theta^2+\frac{10}{9}\theta^3-\ldots\mp\frac{\binom{n+1}{2}}{2n+1}\theta^{n-1}\pm\ldots\right)=2\,Q_1\\ \frac{dP_3}{d\vartheta} &= 2\left(-\frac{1}{5}+\frac{3}{7}\theta-\frac{6}{9}\theta^2+\frac{10}{11}\theta^3-\ldots\mp\frac{\binom{n+1}{2}}{2n+3}\theta^{n-1}\pm\ldots\right)=2\,Q_3\end{aligned}\right\} \quad 12)$$

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial e} = -\frac{2}{(1+e)^2}\cdot\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}.$$

Hat man also Tafeln, welche mit dem Argument

$$\theta = \frac{1-e}{1+e}\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}$$

die durch die Gleichungen 12) definirten Werthe von Q_1 und Q_3 geben, so erhält man

$$\frac{\partial s}{\partial e} = -\frac{2}{1+e}\left[s+\frac{4p^2}{(1+e)^3}\left(Q_1\operatorname{tg}\frac{v}{2}+Q_3\operatorname{tg}^3\frac{v}{2}\right)\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}\right]. \quad 13)$$

Für $e=1$ wird $\theta=0$, $Q_1=-\frac{1}{3}$, $Q_3=-\frac{1}{5}$, folglich

$$\frac{\partial s}{\partial e} = -s+\frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{3}\operatorname{tg}^3\frac{v}{2}+\frac{1}{5}\operatorname{tg}^5\frac{v}{2}\right);$$

da nun in diesem Falle bekanntlich

$$s = \frac{p^2}{2}\left(\operatorname{tg}\frac{v}{2}+\frac{1}{3}\operatorname{tg}^3\frac{v}{2}\right),$$

so wird

$$\frac{\partial s}{\partial e} = -\frac{p^2}{2}\left(\operatorname{tg}\frac{v}{2}-\frac{1}{5}\operatorname{tg}^5\frac{v}{2}\right),$$

wodurch also der wirkliche Werth des in der Form $\frac{0}{0}$ erscheinenden Ausdruckes auf der rechten Seite der Gleichung 8) bestimmt ist. (Über eine Vereinfachung der Gleichung 13) siehe Anhang pag. 719.)

Hiermit ist die Ermittlung der partiellen Differentialquotienten der Gleichung 6) durchgeführt und es kann aus derselben der Einfluss der Störungen auf das Element s berechnet werden. Allein die Grösse s ist auch ohne Rücksicht auf Störungen mit der Zeit veränderlich. Bezeichnet man den Werth dieser Grösse zur Zeit t_0 (Epoche) mit s_0 und die entsprechende doppelte Flächengeschwindigkeit mit f_0, so ist für irgend eine Zeit t bei ungestörter Bewegung

$$s = s_0 + f_0 (t - t_0) = s_0 + \int_{t_0}^{t} f_0 \, . \, dt.$$

Durch die Störungen werden nun s_0 und f_0 den Gleichungen 6) und 3) entsprechend beeinflusst. Bezeichnet man mit s_1 und f_1 ihre Werthe zur Zeit t, so ist

$$s_1 = s_0 + \int_{t_0}^{t} \delta s \, . \, dt$$

$$f_1 = f_0 + \int_{t_0}^{t} \delta f \, . \, dt$$

und man erhält daher

$$s = s_1 + \int_{t_0}^{t} f_1 \, . \, dt = s_0 + \int_{t_0}^{t} \delta s \, . \, dt + f_0 (t - t_0) + \int_{t_0}^{t} \int \delta f \, . \, dt^2 \, . \quad 14)$$

An die Stelle der beiden ersten Glieder auf der rechten Seite dieser Gleichung treten bei der praktischen Berechnung die mit k multiplicirten Werthe und ausserdem empfiehlt es sich in den meisten Fällen, an die Stelle von $s_0' = k s_0$ und $\delta s'$ die Grössen $\log s_0'$ und $\log s'$) treten zu lassen; es ist nämlich

$$\delta (\log s') = \frac{M \, . \, \delta s'}{s_1'},$$

wo M der Modulus des Brigg'schen Logarithmensystems, also $\log M = 9 \cdot 6377843 - 10$ ist, und

$$\log s_1' = \log s' + \int_{t_0}^{t} \delta (\log s') \, . \, dt,$$

woraus s_1' und $s_1 = s_1' : k$ erhalten wird. Diese Einführung der Logarithmen an Stelle der Zahlenwerthe ist in allen Fällen von Vortheil, wo $s_1' > M$ ist, da dann $\delta(\log s') < \delta s'$ und man es daher bei Anwendung der mechanischen Quadratur mit kleineren Functionswerthen zu thun hat. In ganz analoger Weise ist es in den Fällen, wo $e' > M$ ist, von Vortheil, aus $\delta e'$ die Grösse

$$\delta(\log e') = \frac{M.\delta e'}{e'}$$

und hieraus mit Hilfe der mechanischen Quadratur

$$\log e' = \log e_0' + \int_{t_0}^{t} \delta(\log e') \; . \; dt$$

abzuleiten, wo e_0' die mit k multiplicirte Excentricität zur Zeit t_0 bedeutet. Bei δf hingegen, wo ausser dem einfachen Integral auch das in 14) vorkommende Doppelintegral abzuleiten ist, empfiehlt sich aus diesem Grunde die betreffende Modification nicht.

4.

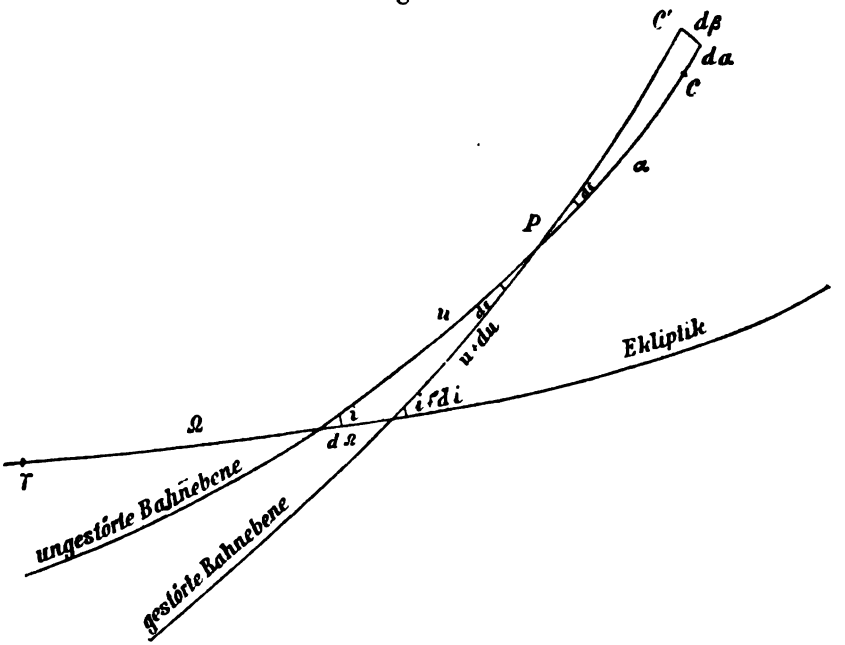
Bisher ist die Wirkung der senkrecht zur Bahnebene wirkenden Beschleunigungscomponente W nicht in Betracht gekommen. Um diese Wirkung zu ermitteln, bedeute $\beta(=0)$ den Winkel, welchen die Richtung der Geschwindigkeit c mit der Bahnebene bildet. Zerlegt man diese Geschwindigkeit in zwei Componenten $c\cos\beta$ und $c\sin\beta$, von denen die erstere in die Bahnebene fällt und die letztere auf ihr senkrecht steht, und zerlegt ferner die erstere Componente abermals in zwei Componenten $c\cos\beta\cos\alpha$ und $c\cos\beta\sin\alpha$, von denen die erstere mit dem Radius vector oder seiner Verlängerung zusammenfällt und die letztere auf ihm senkrecht steht, so hat man nach dem Früheren sofort die Gleichungen

$$\begin{aligned} d(c\cos\beta\cos\alpha) &= R.dt \\ d(c\cos\beta\sin\alpha) &= S.dt \\ d(c\sin\beta) &= W.dt, \end{aligned}$$

in welchen nach erfolgter Differentiation $\beta = 0$ zu setzen ist. Aus den hieraus erhaltenen Relationen ergibt sich

$$dc = (S \sin\alpha + R\cos\alpha).dt$$
$$c.d\alpha = (S\cos\alpha - R\sin\alpha).dt$$
$$c.d\beta = W.dt.$$

Hieraus folgt, dass die W-Componente nur die Richtung der Geschwindigkeit in der Weise beeinflusst, dass sie dem Winkel $\beta(=0)$ in der unendlich kleinen Zeit dt das Increment $\frac{W}{c}dt$ ertheilt. Der Einfluss dieser Veränderung auf die Bahnlage wird mit Hilfe beistehender Figur ersichtlich.



In derselben bedeuten P und C die Punkte der scheinbaren Himmelssphäre, welche von den Verlängerungen des Radiusvectors und der ungestörten Geschwindigkeitsrichtung getroffen werden, so dass $PC = \alpha$ demjenigen grössten Kreise angehört, in welchem die ungestörte Bahnebene die Sphäre schneidet. Durch die Componenten R und S wird nun der Punkt C um $d\alpha$ und durch die Componente W und $d\beta$ verschoben, wodurch er nach C' gelangt, so dass der durch P und C' gelegte grösste Kreis die gestörte Bahnebene bestimmt. Der Einfluss der W-Componente besteht also in einer Drehung der Bahnebene um den Winkel

$$CPC' = d\varepsilon = \frac{d\beta}{\sin\alpha} = \frac{rW}{f} \cdot dt,$$

woraus nach Anwendung einer früher eingeführten Bezeichnung die Gleichung

$$\delta\varepsilon = \frac{r}{f} W \qquad 15)$$

folgt. Durch diese Drehung werden die Grössen Ω, i, u geändert und man erhält diese Änderungen aus dem von den Seiten u, $u + du$, $d\Omega$ gebildeten Dreieck durch Anwendung der Relationen

$$\frac{\sin d\Omega}{\sin u} = \frac{\sin d\varepsilon}{\sin (i+di)}$$

$$-\cos(i+di) = -\cos i \cos d\varepsilon + \sin i \sin d\varepsilon \cos u$$

$$\cos(u+du) = \cos u \cos d\Omega + \sin u \sin d\Omega \cos i,$$

aus welchen nach gehöriger Vereinfachung die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \delta\Omega &= \frac{\sin u}{\sin i} \cdot \delta\varepsilon \\ \delta i &= \cos u \cdot \delta\varepsilon \\ \delta u &= -\cos i \,.\, \delta\Omega \end{aligned}\right\} \qquad 16)$$

hervorgehen. Die Gleichungen 15) und 16) lassen also den Einfluss der störenden Beschleunigungscomponente W auf die Grössen Ω, i, u bestimmen. Davon sind die beiden ersteren bereits Elemente, während an die Stelle von u das Element π zu treten hat und zwar ergibt sich unmittelbar

$$\delta\pi = \delta u + \delta\Omega - \delta v, \qquad 17)$$

wo δv aus 5) bekannt ist und wo schliesslich noch zu bemerken ist, dass $\delta\varepsilon$ und δv durch sin 1″ zu dividiren sind, um $\delta\Omega$, δi, $\delta\pi$ in Bogensecunden zu erhalten.

5.

Es soll nunmehr zu der hier durchgeführten Methode ein Beispiel gegeben werden. Als solches wurde die Berechnung der Störungen des Planeten (62) Erato durch Jupiter und Saturn gewählt, welches Beispiel in Th. R. v. Oppolzer's Lehrbuch zur

Bahnbestimmung der Cometen und Planeten (II. Band) ausführlich berechnet ist, wodurch einerseits eine Vergleichung beider Methoden ermöglicht wird und anderseits bei denjenigen Partien der Rechnung, welche beiden Methoden gemeinsam sind, auf diese Quelle verwiesen werden kann. Die zu Grunde gelegten Elemente lauten in der hier vorausgesetzten Form folgendermassen:

(62) Erato.

Epoche und Osculation 1874 December 26·0 mittlere Berliner Zeit.

mittl. Äquinoct. 1870·0

$$\log s_0' = 1{\cdot}3207563$$
$$f_0 = 1{\cdot}1988072$$
$$e_0' = 0{\cdot}11933637$$
$$\Omega_0 = 125^\circ\ 42'\ 39''7$$
$$i_0 = 2\ 12\ 23{\cdot}9$$
$$\pi_0 = 38\ 27\ 17{\cdot}9.$$

Die Rechnung wurde für die ersten zehn Epochen des Oppolzer'schen Beispiels, nämlich für

1875	Februar	24
	Januar	15
1874	December...	6
	October.....	27
	September ..	17
	August	8
	Juni	29
	Mai.	20
	April.....	10
	März	1

durchgeführt und ergab für ∂f, $\partial e'$ und $\partial(\log s')$ folgende Werthe in Einheiten der sechsten Decimale nebst den nöthigen Differenz- und Summenreihen:

δf

− 617·25								
	+ 400·79							
− 216·46		−193·43						
	+ 207·36		−13·48					
− 9·10		−206·91		+ 2·88				
	+ 0·45		−10·60		+1·56			
− 8·65		−217·51		+ 4·44		+0·32		
	− 217·06		− 6·16		+1·88		+0·15	−0·17
− 225·71		−223·67		+ 6·32		+2·03		
	− 440·73		+ 0·16		+ 8·35		−0·22	−0·37
− 666·44		−223·51				+1·81		
	− 664·24		+ 8·51		+10·16		−0·83	−0·61
−1330·68		−215·00				+0·98		
	− 879·24		+18·67		+11·14		−1·56	−0·73
−2209·92		−196·33				−0·58		
	−1075·57		+29·81		+10·56		−2·11	−0·55
−3285·49		−166·52				−2·69		
	−1242·09		+40·37		+ 7·87			
−4527·58		−126·15						
	−1368·24		+48·24					
−5895·82		− 77·91						
	−1446·15							
−7341·97								

$\delta e'$

− 370·61								
	+176·52							
− 194·09		+16·94		−1·85				
	+193·46		−3·04		−1·19			
− 0·63		+15·09		−1·36		−0·17		
	+208·55		−4·40		−1·42		+0·11	
+ 207·92		+12·05		−1·19		−0·06		
	+220·60		− 5·82		+0·23		+0·29	
+ 428·52		+ 7·65		−7·01		+0·65		
	+228·25		+ 1·83		−0·54		+0·42	
+ 656·77		− 5·18		−7·55		+1·08		
	+230·08		−12·73		+0·54		+0·43	
+ 886·85		−19·74		−7·01		+1·32		
	+224·90		−24·89		+1·86		+0·24	
+1111·75				−5·15				
	+212·17							
+1323·92								
	+192·43							
+1516·35								
	+167·54							
+1683·89								

$\delta(\log s')$

+ 655·44						
	−324·36					
+ 331·08		− 6·62				
	−330·98		+4·35			
+ 0·10		− 2·27		+0·56		
	−333·25		+4·91		−0·13	
− 333·15		+ 2·64		+0·43		
	−330·61		+5·34		−0·33	
− 663·76		+ 7·98		+0·10		
	−322·63		+5·44		−0·48	
− 986·39		+13·42		−0·38		
	−309·21		+5 06		−0·67	
−1295·60		+18·48		−1·05		
	−290·73		+4·01		−0·62	
−1586·33		+22·49		−1·67		
	−268·24		+2·34		−0·42	
−1854·57		+24·83		−2·09		
	−243·41		+0·25			
−2097·98		+25·08				
	−218·33					
−2316·31						

Für die drei übrigen Elemente sind die Werthe mit den Oppolzer'schen identisch.

Es soll nun der Gang der Rechnung für die letzte der angegebenen Epochen, nämlich 1874 März 1 angegeben werden, wobei also vorausgesetzt ist, dass die (nach rückwärts geführte) Rechnung für die neun ersten Epochen bereits ausgeführt wurde. Zunächst handelt es sich um die Ableitung der für 1874 März 1 anzuwendenden Elemente. Man erhält unter Berücksichtigung, dass bei rückwärts geführter Rechnung die einfachen Integrale mit entgegengesetztem Vorzeichen, das Doppelintegral mit seinem Vorzeichen zu nehmen ist und dass ferner $t - t_0 = -7 \cdot 5$ Zeiteinheiten (zu 40 mittleren Sonnentagen gerechnet) ist,

$$\log s_1' = \log s_0' - \int_{t_0}^{t} \delta(\log s') \, dt = 1 \cdot 320756 + 0 \cdot 002209 = 1 \cdot 322965$$

$$s = s_1 + f_0(t - t_0) + \int_{t_0}^{t}\int \delta f \, dt^2 = 30 \cdot 57200 - 8 \cdot 99105 - 0 \cdot 00590 = 21 \cdot 57505$$

$$f = f_0 - \int_{t_0}^{t} \delta f \, dt = 1 \cdot 198807 + 0 \cdot 001411 = 1 \cdot 200218$$

$$\log \sqrt{p} = \log f - \log k = 0 \cdot 241619$$

und in analoger Weise die übrigen Elemente. Die für 1874 März 1 anzuwendenden Elemente sind also

$$\begin{aligned} \log s &= 1 \cdot 333952 \\ \log \sqrt{p} &= 0 \cdot 241619 \\ \log e &= 9 \cdot 233260 \\ \Omega &= 125^\circ\ 47'\ 42''1 \\ i &= 2\ \ 12\ \ 27 \cdot 3 \\ \pi &= 38\ \ 15\ \ 25 \cdot 8 \end{aligned}$$

Aus diesen Elementen sind die Grössen v, r, u abzuleiten. Bei geringer Excentricität geschieht dies durch Ermittlung der mittleren Anomalie

$$M = \frac{s(1-e^2)^{1/2}}{p^2} \cdot 57 \cdot 29578$$

(durch den hinzugefügten Factor wird M in Graden ausgedrückt), also im vorliegenden Falle durch folgende Rechnung:

$\sqrt{1-e^2}$	9·993548
$(1-e^2)^{1/2}$	9·980644
s	1·333952
	1·758123
p^2	0·966476
M	2·106243

$$M = 127^\circ 7152 = 127^\circ\ 42'\ 54''7,$$

woraus die gesuchten Grössen auf dieselbe Weise, wie bei Oppolzer gefunden werden. Die weitere Rechnung weicht hingegen wieder ab, indem die Hilfsgrössen N und n aus den Gleichungen 4) und dann die Coëfficienten $\sqrt{p} \sin v$, $\sqrt{p} \cos v$.

$n \sin(N+v)$, $n \cos(N+v)$ zu berechnen sind, worauf die partiellen Differentialquotienten der Gleichung 6) durch

$$\frac{\partial s}{\partial v} = r^2$$

$$\frac{\partial s}{\partial \sqrt{p}} = \frac{4s}{\sqrt{p}}$$

$$\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{1-e^2}[3es - r(p+r)\sin v]$$

und schliesslich die Coëfficienten der Gleichungen 15) und 16) erhalten werden. Bei nahezu parabolischen Bahnen modificirt sich die Rechnung in der Weise, dass aus der seit dem Perihel-durchgang verflossenen Zeit $s:f$, der Periheldistanz $p:(1+e)$ und der Excentricität e in bekannter Weise (vergl. Oppolzer's obenerwähntes Lehrbuch I. Band, II. Auflage) v und r und daraus $u = v+\pi-\Omega$ bestimmt wird und dass die Berechnung von $\partial s : \partial e$ nach (13 a) S. 21 erfolgt. Für das gewählte Beispiel wird die Rechnung

e	9·233260
r	0·545486
$\sin v$	9·796062
$\sqrt{p}$	0·241619
$\cos v$	$9 \cdot 892325_n$
$n \sin N$	0·542649
$\left\{\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\right\} N$	9·999174
$n \cos N$	9·333189
$N =$	86° 28′ 2″1
$N+v =$	227 45 56·9
$\sin(N+v)$	$9 \cdot 869468_n$
n	0·543475
$\cos(N+v)$	$9 \cdot 827474_n$
$\sqrt{p} \sin v$	0·037681
$\sqrt{p} \cos v$	$0 \cdot 133944_n$
$n \sin(N+v)$	$0 \cdot 412943_n$
$n \cos(N+v)$	$0 \cdot 370949_n$

$\partial s : \partial v$	1·090972
$\partial s : \partial \sqrt{p}$	1·694393
p	0·483238
Add.	0·271020
$p+r$	9·816506
$r(p+r)\sin v$	1·158054
$3es$	1·044333
Subtr.	9·476152
$1-e^2$	9·987096
$\partial s : \partial e$	$0 \cdot 533389_n$
$r : f$ (in Sec.)	5·780651
$\cos u$	9·771704
$\sin u$	9·906634
$\sin i$	8·585687
$\cos i$	9·999677

Hierauf folgt die Berechnung der Beschleunigungscomponenten R, S, W nach den Formeln 1) in analoger Weise, wie bei Oppolzer, weshalb dieselbe hier nicht gegeben wird.

Zur Abkürzung wurden die Summen der Beschleunigungscomponenten von Jupiter und Saturn gebildet und dafür in Einheiten der sechsten Decimale die Werthe

$$\begin{aligned} \log R &= 2{\cdot}004200 \\ \log S &= 1{\cdot}346110_n \\ \log W &= 0{\cdot}352048_n \end{aligned}$$

gefunden. Damit erhält man aus den Gleichungen 3), 5), 6), 15), 16) und 17):

	Logarithmus	Numerus
δf	$1{\cdot}891596_n$	$-\ 77{\cdot}91$
$\sqrt{p}\sin v\,.\,R$	$2{\cdot}041881$	
$n\sin(N+v)\,.\,S$	$1{\cdot}759053$	
Add.	$0{\cdot}182243$	
$\delta e'$	$2{\cdot}224124$	$+167{\cdot}54$
$\sqrt{p}\cos v\,.\,R$	$2{\cdot}138144_n$	
$n\cos(N+v)\,.\,S$	$1{\cdot}717059$	
Subtr.	$0{\cdot}214008$	
$e\,.\,\delta v'$	$1{\cdot}931067_n$	
$\delta v'$	$2{\cdot}697807_n$	
δv (in Sec.)	$2{\cdot}174591_n$	$-\ 2'\ 29''483$
$(\partial s : \partial v)\,.\,\delta v'$	$3{\cdot}788779_n$	$-\ 6148{\cdot}64$
$(\partial s : \partial\sqrt{p})\,.\,\delta f$	$3{\cdot}585989_n$	$-\ 3854{\cdot}68$
$(\partial s : \partial e)\,.\,\delta e'$	$2{\cdot}757513_n$	$-\ 572{\cdot}15$
$\delta s'$	$4{\cdot}024299_n$	$-10575{\cdot}47$
$M : s_1'$	$8{\cdot}314819$	
$\delta(\log s')$	$2{\cdot}339118_n$	$-\ 218{\cdot}33$
$\delta\varepsilon$	$0\ 132699_n$	
δi	$9{\cdot}904403_n$	$-\ 0''802$
$\delta\Omega$	$1{\cdot}453646_n$	$-\ 28{\cdot}421$
δu	$1{\cdot}453323$	$+\ 28{\cdot}400$
$\delta\pi$		$+\ 2'\ 29''462$

ANHANG.

Die Gleichung 13) lässt sich nach einem Vorschlage von Prof. Dr. E. Weiss nicht unbedeutend vereinfachen. Substituirt man darin nämlich den Werth von s aus 11), so kann man sie wegen der leicht nachweislichen Relationen:

$$\frac{2}{1+e}\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}=\left(1+\frac{1-e}{1+e}\right)\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}=\operatorname{tg}^2\frac{v}{2}+\theta$$

$$P_3+Q_1+Q_3\theta=0$$

$$P_1+Q_1\theta=\frac{1}{1+\theta}-\theta^2Q_3$$

nach und nach folgendermassen umformen:

$$\frac{\partial s}{\partial e}=-\frac{4p^2}{(1+e)^3}\Big[(P_1+Q_1\theta)\operatorname{tg}\frac{v}{2}+(P_3+Q_1+Q_3\theta)\operatorname{tg}^3\frac{v}{2}+$$

$$+Q_3\operatorname{tg}^5\frac{v}{2}\Big]=-\frac{4p^2}{(1+e)^3}\Big[\frac{\operatorname{tg}\frac{v}{2}}{1+\theta}+Q_3\operatorname{tg}\frac{v}{2}(\operatorname{tg}^4\frac{v}{2}-\theta^2)\Big]$$

$$\frac{\partial s}{\partial e}=-\frac{4p^2}{(1+e)^3}\Big[\frac{\operatorname{tg}\frac{v}{2}}{1+\theta}+\frac{4e}{(1+e)^2}Q_3\operatorname{tg}^5\frac{v}{2}\Big]. \qquad 13\,a)$$

Durch diese Umformung ist die Reihe Q_1 ganz weggefallen Für log $(-Q_3)$ folgt eine Tafel, welche jedoch nicht aus der schwach convergirenden Reihe in 12), sondern aus der hieraus durch die Substitution

$$\theta=\frac{\xi}{1-\xi}$$

hervorgehenden Reihe

$$Q_3 = -\frac{1}{5} + \frac{3}{7}\xi - \frac{15}{7.9}\xi^2 + \frac{3}{7.9.11}\xi^3 + \frac{3.6}{7.9.11.13}\xi^4 +$$
$$+ \frac{3.6.8}{7.9.11.13.15}\xi^5 + \frac{3.6.8.10}{7.....17}\xi^6 +$$
$$+ \frac{3.6.8.10.12}{7.....19}\xi^7 + \frac{3.6.8.10.12.14}{7.....21}\xi^8 + ...$$

berechnet ist.

θ	$\log(-Q_3)$	Diff.	θ	$\log(-Q_3)$	Diff.
—0·300	9·631130		—0·250	9·567558	
		—1314			—1229
—0·299	9·629816	—1312	—0·249	9·566329	—1228
—0·298	9·628504	—1310	—0·248	9·565101	—1226
—0·297	9·627194	—1309	—0·247	9·563875	—1224
—0·296	9·625885	—1307	—0·246	9·562651	—1223
—0·295	9·624578	—1305	—0·245	9·561428	—1221
—0·294	9·623273	—1303	—0·244	9·560207	—1220
—0·293	9·621970	—1301	—0·243	9·558987	—1218
—0·292	9·620669	—1300	—0·242	9·557769	—1217
—0·291	9·619369	—1298	—0·241	9·556552	—1215
—0·290	9·618071	—1296	—0·240	9·555337	—1213
—0·289	9·616775	—1294	—0·239	9·554124	—1212
—0·288	9·615481	—1293	—0·238	9·552912	—1210
—0·287	9·614188	—1291	—0·237	9·551702	—1209
—0·286	9·612897	—1289	—0·236	9·550493	—1207
—0·285	9·611608	—1287	—0·235	9·549286	—1206
—0·284	9·610321	—1286	—0·234	9·548080	—1204
—0·283	9·609035	—1284	—0·233	9·546876	—1203
—0·282	9·607751	—1282	—0·232	9·545673	—1201
—0·281	9·606469	—1280	—0·231	9·544472	—1200
—0·280	9·605189	—1279	—0·230	9·543272	—1198
—0·279	9·603910	—1277	—0·229	9·542074	—1197
—0·278	9·602633	—1275	—0·228	9·540877	—1195
—0·277	9·601358	—1274	—0·227	9·539682	—1193
—0·276	9·600084	—1272	—0·226	9·538489	—1192
—0·275	9·598812	—1270	—0·225	9·537297	—1191
—0·274	9·597542	—1268	—0·224	9·536106	—1189
—0·273	9·596274	—1267	—0·223	9·534917	—1187
—0·272	9·595007	—1265	—0·222	9·533730	—1186
—0·271	9·593742	—1263	—0·221	9·532544	—1185
—0·270	9·592479	—1262	—0·220	9·531359	—1183
—0·269	9·591217	—1260	—0·219	9·530176	—1182
—0·268	9·589957	—1258	—0·218	9·528994	—1180
—0·267	9·588699	—1257	—0·217	9·527814	—1179
—0·266	9·587442	—1255	—0·216	9·526635	—1177
—0·265	9·586187	—1253	—0·215	9·525458	—1176
—0·264	9·584934	—1252	—0·214	9·524282	—1174
—0·263	9 583682	—1250	—0·213	9·523108	—1173
—0·262	9·582432	—1248	—0·212	9·521935	—1172
—0·261	9·581184	—1247	—0·211	9·520763	—1170
—0·260	9·579937	—1245	—0·210	9·519593	—1169
—0·259	9·578692	—1243	—0·209	9·518424	—1167
—0·258	9·577449	—1242	—0·208	9·517257	—1166
—0·257	9·576207	—1240	—0·207	9·516091	—1164
—0·256	9·574967	—1239	—0·206	9·514927	—1163
—0·255	9·573728	—1237	—0·205	9·513764	—1162
—0·254	9·572491	—1236	—0 204	9·512602	—1160
—0·253	9·571255	—1234	—0·203	9·511442	—1159
—0·252	9·570021	—1232	—0·202	9·510283	—1157
—0·251	9·568789	—1231	—0·201	9·509126	—1156
—0·250	9·567558		—0·200	9·507970	

θ	$\log(-Q_3)$	Diff.	θ	$\log(-Q_3)$	Diff.
—0·200	9·507970	—1155	—0·150	9·451889	—1089
—0·199	9·506815	—1153	—0·149	9·450800	—1087
—0·198	9·505662	—1152	—0·148	9·449713	—1086
—0·197	9·504510	—1150	—0·147	9·448627	—1085
—0·196	9·503360	—1149	—0·146	9·447542	—1084
—0·195	9·502211	—1148	—0·145	9·446458	—1082
—0·194	9·501063	—1146	—0·144	9·445376	—1081
—0·193	9·499917	—1145	—0·143	0·444295	—1080
—0·192	9·498772	—1143	—0·142	9·443215	—1079
—0·191	9·497629	—1142	—0·141	9·442136	—1078
—0·190	9·496487	—1141	—0·140	9·441058	—1076
—0·189	9·495346	—1139	—0·139	9·439982	—1075
—0·188	9·494207	—1138	—0·138	9·438907	—1074
—0·187	9·493069	—1137	—0·137	9·437833	—1073
—0·186	9·491932	—1135	—0·136	9·436760	—1072
—0·185	9·490797	—1134	—0·135	9·435688	—1070
—0·184	9·489663	—1133	—0·134	9·434618	—1069
—0·183	9·488530	—1131	—0·133	9·433549	—1068
—0·182	9·487399	—1130	—0·132	9·432481	—1067
—0·181	9·486269	—1128	—0·131	9·431414	—1066
—0·180	9·485141	—1127	—0·130	9·430348	—1064
—0·179	9·484014	—1126	—0·129	9·429284	—1063
—0·178	9·482888	—1125	—0·128	9·428221	—1062
—0·177	9·481763	—1123	—0·127	9·427159	—1061
—0·176	9·480640	—1122	—0·126	9·426098	—1060
—0·175	9·479518	—1121	—0·125	9·425038	—1059
—0·174	9·478397	—1119	—0·124	9·423979	—1057
—0·173	9·477278	—1118	—0·123	9·422922	—1056
—0·172	9·476160	—1117	—0·122	9·421866	—1055
—0·171	9·475043	—1115	—0·121	9·420811	—1054
—0·170	9·473928	—1114	—0·120	9·419757	—1053
—0·169	9·472814	—1113	—0·119	9·418704	—1052
—0·168	9·471701	—1111	—0·118	9·417652	—1050
—0·167	9·470590	—1110	—0·117	9·416602	—1049
—0·166	9·469480	—1109	—0·116	9·415553	—1048
—0·165	9·468371	—1108	—0·115	9·414505	—1047
—0·164	9·467263	—1106	—0·114	9·413458	—1046
—0·163	9·466157	—1105	—0·113	9·412412	—1045
—0·162	9·465052	—1104	—0·112	9·411367	—1044
—0·161	9·463948	—1103	—0·111	9·410323	—1042
—0·160	9·462845	—1101	—0·110	9·409281	—1041
—0·159	9·461744	—1100	—0·109	9·408240	—1040
—0·158	9·460644	—1099	—0·108	9·407200	—1039
—0·157	9·459545	—1098	—0·107	9·406161	—1038
—0·156	9·458447	—1096	—0·106	9·405123	—1037
—0·155	9·457351	—1095	—0·105	9·404086	—1036
—0·154	9·456256	—1094	—0·104	9·403050	—1035
—0·153	9·455162	—1092	—0·103	9·402015	—1034
—0·152	9·454070	—1091	—0·102	9·400981	—1032
—0·151	9·452979	—1090	—0·101	9·399949	—1031
—0·150	9·451889		—0·100	9·398918	

ϑ	$\log(-Q_3)$	Diff.	ϑ	$\log(-Q_3)$	Diff.
—0·100	9·398918	—1030	—0·050	9·348726	—978
—0·099	9·397888	—1029	—0·049	9·347748	—976
—0·098	9·396859	—1028	—0·048	9·346772	—976
—0·097	9·395831	—1027	—0·047	9·345796	—974
—0·096	9·394804	—1026	—0·046	9·344822	—974
—0·095	9·393778	—1025	—0·045	9·343848	—972
—0·094	9·392753	—1023	—0·044	9·342876	—972
—0·093	9·391730	—1022	—0·043	9·341904	—971
—0·092	9·390708	—1021	—0·042	9·340933	—969
—0·091	9·389687	—1020	—0·041	9·339964	—969
—0·090	9·388667	—1019	—0·040	9·338995	—968
—0·089	9·387648	—1018	—0·039	9·338027	—966
—0·088	9·386630	—1017	—0·038	9·337061	—966
—0·087	9·385613	—1016	—0·037	9·336095	—965
—0·086	9·384597	—1015	—0·036	9·335130	—964
—0·085	9·383582	—1014	—0·035	9·334166	—962
—0·084	9·382568	—1013	—0·034	9·333204	—962
—0·083	9·381555	—1011	—0·033	9·332242	—961
—0·082	9·380544	—1010	—0·032	9·331281	—960
—0·081	9·379534	—1009	—0·031	9·330321	—959
—0·080	9·378525	—1008	—0·030	9·329362	—958
—0·079	9·377517	—1007	—0·029	9·328404	—957
—0·078	9·376510	—1007	—0·028	9·327447	—956
—0·077	9·375503	—1005	—0·027	9·326491	—955
—0·076	9·374498	—1004	—0·026	9·325536	—954
—0·075	9·373494	—1003	—0·025	9·324582	—954
—0·074	9·372491	—1002	—0·024	9·323628	—952
—0·073	9·371489	—1001	—0.023	9·322676	—951
—0·072	9·370488	—1000	—0·022	9·321725	—951
—0·071	9·369488	— 999	—0·021	9·320774	—949
—0·070	9·368489	— 998	—0·020	9·319825	—948
—0·069	9·367491	— 997	—0·019	9·318877	—948
—0·068	9·366494	— 995	—0·018	9·317929	—947
—0·067	9·365499	— 995	—0·017	9·316982	—945
—0·066	9·364504	— 994	—0·016	9·316037	—945
—0·065	9·363510	— 992	—0·015	9·315092	—944
—0·064	9·362518	— 992	—0·014	9·314148	—943
—0·063	9·361526	— 991	—0 013	9·313205	—942
—0·062	9·360535	— 989	—0·012	9·312263	—941
—0·061	9·359546	— 989	—0·011	9·311322	—940
—0·060	9·358557	— 988	—0·010	9·310382	—939
—0·059	9·357569	— 986	—0·009	9·309443	—939
—0·058	9·356583	— 986	—0·008	9·308504	—937
—0·057	9·355597	— 984	—0·007	9·307567	—937
—0·056	9·354613	— 984	—0·006	9·306630	—935
—0·055	9·353629	— 983	—0·005	9·305695	—935
—0·054	9·352646	— 981	—0 004	9·304760	—934
—0·053	9·351665	— 981	—0·003	9·303826	—933
—0·052	9·350684	— 979	—0·002	9·302893	—932
—0·051	9·349705	— 979	—0·001	9·301961	—931
—0·050	9·348726		—0·000	9·301030	

θ	$\log(-Q_3)$	Diff.	θ	$\log(-Q_3)$	Diff.
+0·000	9·301030	—930	+0·050	9·255589	—887
+0·001	9·300100	—929	+0·051	9·254702	—887
+0·002	9·299171	—929	+0·052	9·253815	—885
+0·003	9·298242	—927	+0·053	9·252930	—885
+0·004	9·297315	—927	+0·054	9·252045	—884
+0·005	9·296388	—926	+0·055	9·251161	—883
+0·006	9·295462	—925	+0·056	9·250278	—883
+0·007	9·294537	—923	+0·057	9·249395	—881
+0·008	9·293614	—923	+0·058	9·248514	—881
+0·009	9·292691	—923	+0·059	9·247633	—880
+0·010	9·291768	—921	+0·060	9·246753	—879
+0·011	9·290847	—920	+0·061	9·245874	—879
+0·012	9·289927	—920	+0·062	9·244995	—877
+0·013	9·289007	—919	+0·063	9·244118	—877
+0·014	9·288088	—918	+0·064	9·243241	—876
+0·015	9·287170	—916	+0·065	9·242365	—875
+0·016	9·286254	—916	+0·066	9·241490	—875
+0·017	9·285338	—915	+0·067	9·240615	—873
+0·018	9·284423	—914	+0·068	9·239742	—873
+0·019	9·283509	—914	+0·069	9·238869	—872
+0·020	9·282595	—912	+0·070	9·237997	—871
+0·021	9·281683	—912	+0·071	9·237126	—871
+0·022	9·280771	—911	+0·072	9·236255	—869
+0·023	9·279860	—910	+0·073	9·235386	—869
+0·024	9·278950	—909	+0·074	9·234517	—868
+0·025	9·278041	—908	+0·075	9·233649	—868
+0·026	9·277133	—907	+0·076	9·232781	—866
+0·027	9·276226	—907	+0·077	9·231915	—866
+0·028	9·275319	—905	+0·078	9·231049	—865
+0·029	9·274414	—905	+0·079	9·230184	—864
+0·030	9·273509	—904	+0·080	9·229320	—863
+0·031	9.272605	—903	+0·081	9·228457	—863
+0·032	9·271702	—903	+0·082	9·227594	—862
+0·033	9·270799	—901	+0·083	9·226732	—861
+0·034	9·269898	—901	+0·084	9·225871	—861
+0·035	9·268997	—899	+0·085	9·225010	—859
+0·036	9·268098	—899	+0·086	9·224151	—859
+0·037	9·267199	—898	+0·087	9·223292	—858
+0·038	9·266301	—898	+0·088	9·222434	—857
+0·039	9·265403	—896	+0·089	9·221577	—857
+0·040	9·264507	—896	+0·090	9·220720	—856
+0·041	9·263611	—894	+0·091	9·219864	—855
+0·042	9·262717	—894	+0·092	9·219009	—854
+0·043	9·261823	—893	+0·093	9·218155	—854
+0·044	9·260930	—892	+0·094	9·217301	—853
+0·045	9·260038	—891	+0·095	9·216448	—852
+0·046	9·259147	—891	+0·096	9·215596	—851
+0·047	9·258256	—890	+0·097	9·214745	—850
+0·048	9·257366	—889	+0·098	9·213895	—850
+0·049	9·256477	—888	+0·099	9·213045	—849
+0·050	9·255589		+0·100	9·212196	

θ	$\log(-Q_3)$	Diff.	θ	$\log(-Q_3)$	Diff.
+0·100	9·212196		+0·150	9·170672	
		−848			−813
+0·101	9·211348	−848	+0·151	9·169859	−812
+0·102	9·210500	−846	+0·152	9·169047	−811
+0·103	9·209654	−846	+0·153	9·168236	−810
+0·104	9·208808	−846	+0·154	9·167426	−810
+0·105	9·207962	−844	+0·155	9·166616	−809
+0·106	9·207118	−844	+0·156	9·165807	−809
+0·107	9·206274	−843	+0·157	9·164998	−808
+0·108	9·205431	−842	+0·158	9·164190	−807
+0·109	9·204589	−842	+0·159	9·163383	−806
+0·110	9·203747	−841	+0·160	9·162577	−806
+0·111	9·202906	−840	+0·161	9·161771	−805
+0·112	9·202066	−839	+0·162	9·160966	−804
+0·113	9·201227	−839	+0·163	9·160162	−804
+0·114	9·200388	−838	+0·164	9·159358	−803
+0·115	9·199550	−837	+0·165	9·158555	−803
+0·116	9·198713	−836	+0·166	9·157752	−802
+0·117	9·197877	−836	+0·167	9·156950	−801
+0·118	9·197041	−835	+0·168	9·156149	−800
+0·119	9·196206	−834	+0·169	9·155349	−800
+0·120	9·195372	−834	+0·170	9·154549	−799
+0·121	9·194538	−833	+0·171	9·153750	−798
+0·122	9·193705	−832	+0·172	9·152952	−798
+0·123	9·192873	−831	+0·173	9·152154	−797
+0·124	9·192042	−831	+0·174	9·151357	−797
+0·125	9·191211	−830	+0·175	9·150560	−796
+0·126	9·190381	−829	+0·176	9·149764	−795
+0·127	9·189552	−829	+0·177	9·148969	−794
+0·128	9·188723	−828	+0·178	9·148175	−794
+0·129	9·187895	−827	+0·179	9·147381	−793
+0·130	9.187068	−826	+0·180	9·146588	−792
+0·131	9·186242	−826	+0·181	9·145796	−792
+0·132	9·185416	−825	+0·182	9·145004	−791
+0·133	9·184591	−825	+0·183	9·144213	−791
+0·134	9·183766	−823	+0·184	9·143422	−790
+0·135	9·182943	−823	+0·185	9·142632	−789
+0·136	9·182120	−822	+0·186	9·141843	−789
+0·137	9·181298	−822	+0·187	9·141054	−788
+0·138	9·180476	−821	+0·188	9·140266	−787
+0·139	9·179655	−820	+0·189	9·139479	−787
+0·140	9·178835	−819	+0·190	9·138692	−786
+0·141	9·178016	−819	+0·191	9·137906	−786
+0·142	9·177197	−818	+0·192	9·137120	−785
+0·143	9·176379	−817	+0·193	9·136335	−784
+0·144	9·175562	−817	+0·194	9·135551	−783
+0·145	9·174745	−816	+0·195	9·134768	−783
+0·146	9 173929	−815	+0·196	9·133985	−782
+0·147	9·173114	−815	+0·197	9·133203	−782
+0·148	9·172299	−814	+0·198	9·132421	−781
+0·149	9·171485	−813	+0·199	9·131640	−781
+0·150	9·170672		+0·200	9·130859	

θ	$\log(-Q_3)$	Diff.	θ	$\log(-Q_3)$	Diff.
+0·200	9·130859	—780	+0·250	9·092620	—750
+0·201	9·130079	—779	+0·251	9·091870	—749
+0·202	9·129300	—779	+0·252	9·091121	—748
+0·203	9·128521	—778	+0·253	9·090373	—748
+0·204	9·127743	—777	+0·254	9·089625	—747
+0·205	9·126966	—777	+0·255	9·088878	—747
+0·206	9·126189	—776	+0·256	9·088131	—746
+0·207	9·125413	—775	+0·257	9·087385	—746
+0·208	9·124638	— 775	+0·258	9·086639	—745
+0·209	9·123863	—774	+0·259	9·085894	—744
+0·210	9·123089	—774	+0·260	9·085150	—744
+0·211	9·122315	—773	+0·261	9·084406	—743
+0·212	9·121542	—772	+0·262	9·083663	—743
+0·213	9·120770	—772	+0·263	9·082920	—742
+0·214	9·119998	—771	+0·264	9·082178	—742
+0·215	9·119227	—770	+0·265	9·081436	—741
+0·216	9·118457	—770	+0·266	9·080695	—740
+0·217	9·117687	—769	+0·267	9·079955	—740
+0·218	9·116918	—769	+0·268	9·079215	—739
+0·219	9·116149	—768	+0·269	9·078476	—739
+0·220	9·115381	—767	+0·270	9·077737	—738
+0·221	9·114614	—767	+0·271	9·076999	—738
+0·222	9·113847	—766	+0·272	9·076261	—737
+0·223	9·113081	—766	+0·273	9·075524	—736
+0·224	9·112315	—765	+0·274	9·074788	—736
+0·225	9·111550	—764	+0·275	9·074052	—735
+0·226	9·110786	—764	+0·276	9·073317	—735
+0·227	9·110022	—763	+0·277	9·072582	—734
+0·228	9·109259	—762	+0·278	9·071848	—734
+0·229	9·108497	—762	+0·279	9·071114	—733
+0·230	9·107735	—761	+0·280	9·070381	—833
+0·231	9·106974	—761	+0·281	9·069648	—732
+0·232	9 106213	—760	+0·282	9·068916	—731
+0·233	9·105453	—760	+0·283	9·068185	—731
+0·234	9·104693	—759	+0·284	9·067454	—730
+0·235	9·103934	—758	+0·285	9·066724	—730
+0·236	9·103176	—758	+0·286	9·065994	—729
+0·237	9·102418	—757	+0·287	9·065265	—729
+0·238	9·101661	—757	+0·288	9·064536	—728
+0·239	9·100904	—756	+0·289	9·063808	—728
+0·240	9·100148	—755	+0·290	9·063080	—727
+0·241	9·099393	—755	+0·291	9·062353	—727
+0·242	9·098638	—754	+0·292	9·061626	—726
+0·243	9·097884	—754	+0·293	9·060900	—725
+0·244	9·097130	—753	+0·294	9·060175	—725
+0·245	9·096377	—753	+0·295	9·059450	—725
+0·246	9·095624	—752	+0·296	9·058725	—724
+0·247	9·094872	—751	+0·297	9·058001	—724
+0·248	9·094121	—751	+0·298	9·057277	—723
+0·249	9·093370	—750	+0·299	9·056554	—722
+0·250	9·092620		+0·300	9·055832	

Über das Cubebin.

Von **Dr. C. Pomeranz.**

I. Abhandlung.

(Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. Lieben.)

Das Cubebin, ein indifferenter, in den Früchten von Piper Cubeba, Fam. Piperaceae vorkommender Körper, wurde von Cassola[1] und Monheim[2] fast gleichzeitig entdeckt. Ludwig, Schmidt, Soubeiran und Capitaine[3], welche sich später mit der Untersuchung des Cubebins beschäftigten, berechneten für dasselbe aus ihren Analysen mehrere von einander abweichende Formeln. Schmidt $C_{33}H_{34}O_{10}$, Ludwig $C_{30}H_{30}O_8$, Capitaine und Soubeiran $C_{10}H_{10}O_3$. Erst Weidel entschied in dieser strittigen Frage, indem er ein $C_{10}H_9(NO_2)O_3$-Mononitrocubebin darstellte, zu Gunsten der von Capitaine und Soubeiran aufgestellten Formel. Auch hatten letztere Forscher zuerst krystallisirtes Cubebin in Händen.

Weidel erhielt ferner beim Verschmelzen des Cubebins mit Kali, neben Kohlensäure und Essigsäure, Protocatechusäure, letztere in reichlicher Menge, 50—70%.

Da die Constitution des Cubebins bisher noch nicht aufgeklärt war, habe ich mir das Studium derselben zur Aufgabe gemacht, und will nun im Nachstehenden die Versuche, die ich zu diesem Zwecke angestellt habe, in Kürze mittheilen.

Das von mir verwendete Untersuchungsmaterial stammte aus der Fabrik von Merck in Darmstadt. In seinen physikalischen

---

[1] Journ. chim. méd. X. 685.

[2] Repert. Pharm. XLIV.

[3] Journal Pharm. (2) XXV. 355.

[4] Wiener Akadem. 74. (2)

Eigenschaften stimmte dasselbe mit den diesbezüglichen Angaben der vorerwähnten Autoren vollkommen überein. Für die Analyse wurde dasselbe einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet.

Die Analyse ergab:

0·2575 Grm. Substanz lieferten 0·6340 Grm. Kohlensäure und 0·1305 Wasser

in 100 Theilen

	gefunden	berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67·12	67·4
H	5·63	5·61

Einwirkung von Cl H und J H auf das Cubebin.

Vergleicht man die empirische Formel des Cubebins $C_{10}H_{10}O_3$ mit der des Eugenols $C_{10}H_{12}O_2$ und der Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$ und zieht ferner die Thatsache in Rechnung, dass das Cubebin wie auch die beiden letzteren, beim Verschmelzen mit Kali, neben Kohlensäure und Essigsäure, Protocatechusäure liefert, so wäre man geneigt, wie schon Weidel hervorhebt, einen nahen Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern anzunehmen.

Um mir über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, versuchte ich durch Erhitzen des Cubebins mit JH, respective ClH, in demselben leicht abspaltbare Alkylgruppen nachzuweisen; erhielt aber immer nur negative Resultate. Dagegen hatte sich das Cubebin bei diesen Versuchen stets in eine kohlige Masse verwandelt.

Oxydation des Cubebins mit Kaliumpermanganat.

Kaliumpermanganat wirkt auf in Wasser suspendirtes Cubebin in der Kälte nicht ein, erwärmt man hingegen die Flüssigkeit, so tritt alsbald die Ausscheidung von Braunstein ein. Nach zahlreichen Versuchen fand ich folgendes Oxydations-Verfahren als das günstigste:

20 Grm. Cubebin werden in einem Liter 2% Kalilauge suspendirt, die Flüssigkeit nahe bis zum Siedepunkte erhitzt und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe eine Auflösung von 60 Grm. Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Oxydation ist nach etwa 4 Stunden beendigt. Die über dem sich leicht absetzenden Braunstein befindliche hellgelbe Flüssigkeit wird decantirt und filtrirt, der Niederschlag auf ein Colatorium gebracht, mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt. Das Ganze wird nun bis auf ein Fünfzehntel seines Volumens eingedampft und schliesslich mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Hiebei entweicht stürmisch CO_2, die Flüssigkeit trübt sich milchig und nach einiger Zeit scheiden sich gelblich gefärbte, harzige Flocken aus, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf einen Filter gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Im Filtrate lassen sich reichliche Mengen von Oxalsäure nachweisen.

Das getrocknete Harz wird mit Chloroform behandelt, der in Chloroform unlösliche krystallinische Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und, da der Körper unzersetzt flüchtig ist, der Sublimation unterworfen.

Die so erhaltene Verbindung stellt kleine, harte, glänzende Krystalle dar, die in Chloroform und kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Äther nur schwer, dagegen leicht in heissem Alkohol, Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich sind.

Sie schmilzt bei 228° und lässt sich, wie schon erwähnt, unzersetzt verflüchtigen.

Die Analyse ergab:

0·2785 Grm. Substanz lieferten 0·5845 Grm. Kohlensäure und 0·0950 Grm. Wasser

in 100 Theilen

gefunden		berechnet für $C_8H_6O_4$	
C	57·48	C	57·83
H	3·78	H	3.61

Aus den eben angeführten Eigenschaften der von mir durch Oxydation des Cubebins erhaltenen Säure geht nun hervor, dass dieselbe mit der von Fittig und Remsen zuerst dargestellten Piperonylsäure identisch ist. Einen weiteren Beweis für die Identität beider Säuren lieferte die Zerlegung der von mir dargestellten Piperonylsäure, durch Erhitzen derselben mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, in Kohlenstoff und Protocatechusäure, welche letztere an ihrer charakteristischen Eisenreaction und ihrem Schmelzpunkt leicht erkannt wurde.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf das Cubebin.

Versucht man das Cubebin nach der Liebermann'schen Methode zu acetyliren, so erhält man statt des erwarteten Acetylderivats einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_5$ gleich

$$2\,C_{10}H_{10}O_3—H_2O.$$

Obwohl auch der Zimmtalkohol, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid erhitzt, ein analoges Verhalten zeigt, indem er statt des Esters den Aether $C_{18}H_{18}O$ liefert, so verzichte ich einstweilen dennoch auf die Discussion der von mir auf ähnliche Weise aus dem Cubebin dargestellten Verbindung $C_{20}H_{18}O_5$.

Man erhält diesen Körper in befriedigender Ausbeute auf folgende Weise:

10 Grm. Cubebin werden mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Natriumacetats und 20 Grm. Essigsäureanhydrid im geschmolzenen Rohre durch 4 Stunden auf 140° Cels. erhitzt und der Rohrinhalt hierauf in ein Berechglas mit Wasser geschüttet. Nach 24 Stunden wird das harzartige Reactionsproduct von der darüberstehenden sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser abgespült und in möglichst wenig siedenden Alkohols gelöst. Die Lösung wird dann bis auf 40° C. abgekühlt und von der sich zuerst ausscheidenden schmierigen und dunkel gefärbten Masse rasch abfiltrirt. Im Filtrate sammeln sich nach einiger Zeit am Boden des Gefässes kleine, zu Drusen vereinigte Krystalle an.

Anmerkung. Der Braunstein-Niederschlag enthält gewöhnlich bis zu 20% unverändertes Cubebin, welches durch Ausziehen des Niederschlages mit heissem Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die vollkommen reine Verbindung.

Die Substanz schmilzt bei 78° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2585 Grm. Substanz gaben 0·6693 Kohlensäure und 0·1320 Wasser

in 100 Theilen

	gefunden		berechnet für $C_{20}H_{18}O_5$
C	70·59	C	71·0
H	5·64	H	5·32

Aus den bisherigen Ergebnissen meiner Arbeit geht nun, wenn man das Cubebinmolecül mit $C_{10}H_{10}O_3$ annimmt, mit Bestimmtheit hervor:

1. Dass das Cubebin ein Derivat des Methylenäthers vom Brenzcatechin ist.

2. Dass dasselbe eine Seitenkette von der Zusammensetzung C_3H_5O enthält, welche bei der Oxydation Carboxyl liefert.

3. Dass sich diese Seitenkette zu den 2 Sauerstoffatomen des Methylenbrenzcatechinrestes in derselben Stellung befindet wie die Carboxylgruppe der Protocatechusäure zu den 2 Hydroxylgruppen derselben.

Schliesslich erachte ich es als eine angenehme Pflicht, dem Allgemeinen österreichischen Apothekerverein für das mir in munificentester Weise gespendete Untersuchungsmaterial an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **Isidor Fink.**

(Aus dem chem. Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

In den Arbeiten von Markownikoff[1] und von Tollens[2] über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol ist nur das Dibromhydrin $C_3H_6OBr_2$ als Einwirkungsproduct beobachtet, und der eventuellen Gegenwart von Wasser bei der Bromirung keine andere Bedeutung beigelegt worden, als dass sie die Heftigkeit der Reaction abschwächt. Erst in den Abhandlungen von Lieben und Zeisel[3] über Condensationsproducte der Aldehyde wurde hervorgehoben, dass bei der Bromirung ungesättigter Alkohole in Gegenwart von Wasser erhebliche Mengen Bromwasserstoff in das Lösungswasser übergehen, so dass bei Bromirung von Crotonylalkohol circa 37%, bei der von Tiglylalkohol sogar 67% des bis zur Entfärbung zugesetzten Broms Bromwasserstoff bilden.

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, bei dem leichter beschaffbaren Allylalkohol die Einwirkung des Broms, sei es bei Ausschluss, sei es bei Gegenwart von Wasser, genauer zu untersuchen und namentlich zu ermitteln, welche andere Producte unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff neben Dibromhydrin entstehen.

Ich fand nun, ebenso wie Lieben und Zeisel bei den homologen Alkoholen gefunden hatten, dass auch Allylalkohol

---

[1] Zeitschr. f. Ch. u. Pharm. 1864.

[2] Ann. d. Ch. u. Ph. 156.

[3] Monatsh. f. Ch. 1880, S. 829 und 1886 S. 58.

stets gleich viel Brom aufnimmt, einerlei, ob er bei Gegenwart oder Ausschluss von Wasser bromirt wird. In beiden Fällen bleibt jedoch die aufgenommene Brommenge hinter der theoretisch nach der Gleichung

$$C_3H_6O + Br_2 = C_3H_6OBr_2$$

berechneten um circa 8% zurück. Der Grund dürfte wohl nur in einer Verunreinigung des angewandten Allylalkohols liegen, und zwar konnte die Gegenwart eines gesättigten primären Alkohols (wahrscheinlich Propylalkohol) nachgewiesen werden.

Bei trockener Bromirung entsteht lediglich nur Dibromhydrin, dessen Siedepunkt unter 17 Mm. Druck ich bei 118° gefunden habe. Wird die Bromirung bei Gegenwart von Wasser vorgenommen, so entsteht ausser Dibromhydrin auch noch Monobromhydrin und Bromwasserstoff. Der Siedepunkt des Monobromhydrins wurde bei 138° unter 17 Mm. Druck gefunden, liegt also niedriger als man hätte erwarten können. Trotzdem kann ich mit Rücksicht auf die Zusammensetzung $C_3H_7BrO_2$ und das chemische Verhalten dieses Körpers, der beim Kochen mit Wasser Glycerin liefert, mit Natriummethylat ein Methylin mit essigsaurem Silber und Essigsäure Triacetin gibt, nicht zweifeln, dass er wirklich Monobromhydrin ist.

Die bei der Bromirung gebildete Bromwasserstoffsäure betrug circa 45% des angewandten Broms, und zwar erwies sich ihre Menge so ziemlich unabhängig von dem Grade der Verdünnung und von der Temperatur. Ihr reichliches Auftreten ist theils aus der Bildung des Monobromhydrins (an Stelle von Dibromhydrin) zu erklären, theils aber auch auf den Umstand zurückzuführen, dass sowohl Di- als Mono-bromhydrin in wässeriger Lösung leicht (z. B. beim Schütteln mit kohlensaurem Kalk) Bromwasserstoff abgeben.

Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Von **Emil Ritter v. Krasnicki.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von Raupenstrauch am hiesigen Laboratorium begonnenen Untersuchungen.[1] Apparat und Methode wurden unverändert beibehalten und bewährten sich sehr gut.

Da sämmtliche von mir untersuchten Salze leicht löslich sind, so genügte gewöhnlich 1—1½stündiges Schütteln bei constanter Temperatur, um völlig gesättigte, beziehungsweise nicht übersättigte Lösungen zu erhalten, was daraus ersichtlich, dass die nach der Erwärmungsmethode erhaltenen Resultate meist sehr befriedigende Übereinstimmung mit jenen der Abkühlungsmethode zeigen. Die Löslichkeitszahlen stellen die Gewichtstheile wasserfreien Salzes dar, welche bei der angegebenen Temperatur von 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst werden.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Ameisensaurer Kalk.

Über die Löslichkeit des ameisensauren Kalks habe ich in der diesbezüglichen Literatur keine nähere Angabe gefunden. Nach Souchay und Groll[2] ist er in 8—10 Theilen Wasser löslich.

Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde durch Sättigung von Ameisensäure mit durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhaltenem Calciumcarbonat dargestellt, durch Umkrystallisiren gereinigt und vor der Verwendung analysirt.

---

[1] Monatshefte für Chem., 1885, S. 563.

[2] Jahresberichte der Chem., 1859.

Die Calciumbestimmung des bei 150° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. Analyse:
0·604 Grm. Salz gaben 0·633 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse:
0·5125 Grm. Salz gaben 0·534 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen Salz:

Gefunden		Berechnet für $CaC_2H_2O_4$
I.	II.	
30·83	30·63	30·77% Ca.

Die Bestimmung der Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes führte ich durch, indem ich die gewogene Lösung in einer gewogenen Platinschale mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte, sodann auf dem Wasserbade bis zur Breiconsistenz und zum Verschwinden des stehenden Säuregeruchs abdampfte, die überschüssige Schwefelsäure in der Muffel abrauchte und das so erhaltene Calciumsulfat bis zur Gewichtsconstanz glühte.

Aus dem gewogenen schwefelsauren Kalk berechnete ich nun die Menge des in Lösung gegangenen ameisensauren Kalks.

Für die Löslichkeit des Calciumformiats habe ich einen Ausdruck von der Form:

$$S = a + b(t-t') + c(t-t'^2) + d(t-t')^3 +$$

berechnet, wo S die Löslichkeit für die Temperatur t, a die Löslichkeit für die niederste beobachtete Temperatur t', und b, c, d Constanten bedeuten, deren Werth experimentell festgestellt werden muss.

In dieser Weise ergibt sich aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode folgende Formel für die Löslichkeit des ameisensauren Kalks.

$$S = 16{\cdot}2978 + (t-0{\cdot}8)0{\cdot}03229 - (t-0{\cdot}8)^2 0{\cdot}0001254.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den wirklich gefundenen gut überein.

Tabelle I.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	16·2978 *		0·8	16·2685	16·2978
15·5	1[illegible]·7454 *		16	16·6942	16·7596
26·3	17·0631	17·0397	26·5	17·0282	17·0448
39·7	17·3921	17·3643	39·7	17·3195	17·3643
56·6	17·7154	17·7092	58·5	17·6905	17·7434
76	17·9956	18·0168	75	17·9892	18·0033
80·5	18·075 *		80·5	18·0582	18·075

Die Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°, nach derselben Formel berechnet, stellt sich folgendermassen dar:

Tabelle II.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	16·27189	
10	16·58425	0·03124
20	16·87154	0·02873
30	17·13375	0·02622
40	17·37087	0·02371
50	17·58292	0·02121
60	17·76989	0·01870
70	17·93177	0·01619
80	18·06858	0·01368

Die Löslichkeitscurve erscheint als eine mit zunehmender Temperatur schwach aufsteigende, fast gerade Linie.

Ameisensaurer Baryt.

Die Löslichkeit des ameisensauren Baryts, $Ba\,C_2H_2O_4 + 2H_2O$, ist bisher nicht eingehender untersucht worden. Nach Souchay und Groll löst sich ein Theil Salz in 4—5 Theilen Wasser.

Der zur Untersuchung bestimmte ameisensaure Baryt wurde dargestellt durch Sättigung von Ameisensäure mit Baryumcarbonat. Die Analysen des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0·3415 Grm. Salz gaben 0·3495 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·367 Grm. Salz gaben 0·376 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz:

Gefunden		Berechnet für $Ba C_2H_2O_4$
I.	II.	
60·15 Ba	60·22 Ba	60·33% Ba.

Die Bestimmung der gelösten Salzmengen geschah in gleicher Weise wie beim ameisensauren Kalk. Einfaches Abdampfen zur Trockene erwies sich als unthunlich, weil das Salz verknistert, also in offener Schale nicht ohne beträchtlichen Verlust zur Trockene gebracht werden kann, andererseits aber das Abdampfen in geschlossenen Glasgefässen bei Durchleitung eines trockenen warmen Luftstromes, ein Verfahren, welches Raupenstrauch bei der Löslichkeitsbestimmung des Chlornatriums angewendet hat, ungleich zeitraubender und umständlicher ist, als die einfache Überführung des Salzes in das Sulfat.

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des ameisensauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 27{\cdot}7744 + (t-1)0{\cdot}0236743 + (t-1)^2 0{\cdot}0063622 - (t-1)^3 0{\cdot}000060122.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Die Löslichkeitscurve stellt eine von 0 bis etwa 20° schwach, von da bis etwa 60° stärker aufsteigende gekrümmte Linie dar, welche von circa 70° an sich wieder sanft neigt.

Tabelle III.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
1	27·7744 *		0·7	27·7583	27·7679
22·5	30·6268 *		21	30·2884	30·3118
38	34·3325	34·3148	38·3	34·3760	34·3891
54	38·0012	37·9498	57	38·4814	38·4936
63·6	39·4395 *		64	39·4511	39·4841
76	39·9731 *		78	39·8873	39·8711

Die Löslichkeitszunahme des Baryumformiats von 10 zu 10° stellt sich, nach derselben Formel berechnet, folgendermassen dar:

Tabelle IV.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	27·75715	
10	28·45897	0·07018
20	30·10859	0·16496
30	32·34525	0·22367
40	34·80823	0·24630
50	37·13679	0·23286
60	38·97021	0·18334
70	39·94774	0·09775
80	39·70867	−0·02391

Essigsaurer Kalk.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des essigsauren Kalks, $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, habe ich keine näheren Angaben gefunden, als dass er „in Wasser leicht löslich sei". Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Essigsäure mit reinem kohlensauren Kalk, welcher durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten wurde.

Die Analysen des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0·583 Grm. Salz gaben 0·501 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse:

0·3242 Grm. Salz gaben 0·2765 Grm. $CaSO_4$.

Daher in 100 Theilen wasserfreiem Salz:

Gefunden		Berechnet für $Ca(C_2H_3O_2)_2$
I.	II.	
25·26 Ca	25·08 Ca	25·32% Ca.

Die Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Salzmenge geschah wie bei den Salzen der Ameisensäure durch Überführung in das Sulfat und Umrechnung auf das Acetat.

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des essigsauren Kalks folgende Formel berechnet:

$$S = 37{\cdot}8512 - (t-1)0{\cdot}2575 + (t-1)^2 0{\cdot}0058845 - (t-1)^3 0{\cdot}0000475576.$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen stimmen, wie aus Tabelle V ersichtlich, mit den nach beiden Methoden durch die Untersuchung gefundenen Zahlen bis auf wenige Einheiten der vierten Stelle überein.

Die Löslichkeitscurve des essigsauren Kalks verläuft mit zunehmender Temperatur constant nach abwärts, am stärksten von 0 bis circa 20° und von 65 gegen 80°.

Tabelle V.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
1	37·8512 *		1	37·8741	37·8512
19·5	34·7901	34·8003	19·5	34·8065	34·8003
29	34·2107 *		31	34·1419	34·1328
51	33·7562	33·7427	51·3	33·7596	33·7350
62·7	33·1946 *		64	33·0682	33·0926
80	30·7864 *		77·4	31·3155	31·3178

Aus der folgenden Tabelle ist die Löslichkeitsabnahme des essigsauren Kalks von 10 zu 10° zu ersehen.

Tabelle VI.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	38·11463	
10	35·97568	—0·21390
20	34·75681	—0·12189
30	34·17268	—0·05841
40	33·93796	—0·02347
50	33·76728	—0·01707
60	33·37531	—0·03920
70	32·47671	—0·08986
80	30·78640	—0·16903

Die letzte hier angeführte Zahl ist durch den Versuch gefunden.

Essigsaurer Baryt.

Auch dieses Salz ist in Bezug auf seine Löslichkeit bisher nicht näher untersucht worden. Es krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser, das es beim Erhitzen auf 150° abgibt. Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Essigsäure mit kohlensaurem Baryt, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und ergab, analysirt, folgende Resultate:

I. Analyse:

0·4625 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·422 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·444 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·405 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2$
I.	II.	
53·62 Ba	53·60 Ba	53·70% Ba.

Die Menge des gelösten Salzes wurde ermittelt, indem dasselbe in das Sulfat überführt und als solches bestimmt wurde. Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des essigsauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 58{\cdot}473 + (t - 0{\cdot}8)\,0{\cdot}65067 - (t - 0{\cdot}8)^2\,0{\cdot}005431.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den praktisch erhaltenen Untersuchungsresultaten beider Methoden gut überein.

Unter den von mir untersuchten Salzen ist der essigsaure Baryt am leichtesten löslich. Seine Löslichkeitscurve steigt anfangs rasch an und neigt sich von etwa 60° an wieder nach abwärts.

Tabelle VII.

Abkühlungsmethode			Ewärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	58·473 *		0.8	58·421	58·473
10	64·085	63·999	7·8	62·772	62·762
27·5	71·99	71·974	26·8	71·641	71·719
49·5	77·28 *		46	76·698	76·787
65·5	77·783	77·837	64	77·987	77·903
80	75·938 *		78	76·394	76·337

Die Löslichkeitszunahme des essigsauren Baryts, von 10 zu 10° nach derselben Formel berechnet, stellt sich folgendermassen dar:

Tabelle VIII.

Temp.	berechnet	Löslichkeitszunahme für je 1°
0	57·9490	
10	63·9995	0·60505
20	68·9368	0·49643
30	72·8419	0·38781
40	75·6338	0·27919
50	77·3395	0·17057
60	77·9589	0·06195
70	77·4923	−0·04667
80	75·9380	−0·15543

Die Löslichkeitszahl für 80° ist durch den Versuch gefunden

Propionsaurer Kalk.

Über die Löslichkeit dieses Salzes theilt Linnemann[1] mit, dass sich bei 17° C. 1 Theil Salz in 1·87 Theilen Wasser löse. Diese Bestimmung, die nach der von mir angewendeten Berechnungsweise 53·48 Theile Salz in 100 Theilen Wasser ergeben würde, differirt sehr wesentlich von meinen Beobachtungsresultaten.

In neuester Zeit hat Adolphe Renard in seiner Abhandlung über propionsaure Metallsalze[2] zwei Angaben über die Löslichkeit des propionsauren Kalks veröffentlicht. Nach seinen Untersuchungen lösen sich 41·7 Theile des propionsauren Kalks in 100 Theilen Wasser von 12° C. und 45·6 Theile in 100 Theilen Wasser von 100°. Die von Renard bei 12° gefundene Löslichkeit stimmt annähernd mit der von mir bei derselben Temperatur erhaltenen Löslichkeitszahl (40·0212) überein, die Löslichkeitscurve des Salzes verläuft jedoch nicht, wie man nach den von Renard mitgetheilten Bestimmungen vermuthen könnte, mit zunehmender Temperatur schwach aufsteigend, sondern dieselbe fällt bis circa 54° und steigt dann wieder ziemlich rasch aufwärts.

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde erhalten durch Sättigung von Propionsäure mit kohlensaurem Kalk, welcher durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten wurde. Zur Analyse wurde das so dargestellte Salz vorerst durch Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtsconstanz von seinem Molecül Krystallwasser befreit und ergab dann folgende Resultate:

I. Analyse:

0·5465 Grm. Salz gaben 0·4005 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse:

0·501 Grm. Salz gaben 0·368 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für $Ca(C_3H_5O_2)_2$
I.	II.	
21·56 Ca	21·60 Ca	21·50% Ca.

[1] Ann. d. Chem. 160, 220.

[2] Compt. rend. 104, 913—916.

Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Salzmenge erfolgte wie bei den anderen Salzen nach Überführung des Propionats in das Sulfat.

Aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode berechnete ich für die Löslichkeit des propionsauren Kalks folgende Formel:

$$S = 41{\cdot}2986 - (t - 0{\cdot}2)0{\cdot}11196 + (t - 0{\cdot}2)^2 0{\cdot}000085065 + (t - 0{\cdot}2)^3 0{\cdot}0000117907$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle IX.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	41·2986 *		0·2	41·3216	41·2986
12	40·0212	40·0086	13·5	39·8713	39·8523
25·4	38·7072	38·7199	25·4	38·7851	38·7199
38	37·8247 *		37·6	37·8760	37·8470
55·2	37·3598 *		54	37·3806	37·3574
64	37·6014	37·5679	65	37·6123	37·6092
79	38·7736 *		80	38·9132	38·8975

Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des propionsauren Kalks, berechnet von 10 zu 10°.

Tabelle X.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für 1°
0	41·32099	
10	40·22066	−0·11003
20	39·20667	−0·10140
30	38·34976	−0·08569
40	37·72068	−0·06291
50	37·39018	−0·03305
60	37·42900	+0·00388
70	37·90788	+0·04789
80	38·89750	+0·09896

Propionsaurer Baryt.

Der propionsaure Baryt, $(C_3H_5O_2)_2Ba$, mit $1H_2O$ in Prismen, mit $6H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisirend, löst sich nach Strecker[1] in 1·3 Theilen Wasser von 16°. Linnemann gibt die Löslichkeit des propionsauren Baryts mit 1 Theil Salz in 1·67 Theilen Wasser von 17° C. an. Adolphe Renard[2] fand als Löslichkeit des propionsauren Baryts 54·1 Theile Salz bei 12°, 87·6 Theile Salz bei 100° in 100 Theilen Wasser. Nach der von mir für die Löslichkeit des propionsauren Baryts berechneten Formel würde die Löslichkeitszahl für 12° 52·2363 Theile Salz in 100 Theilen Wasser betragen, also beiläufig dieselbe Differenz von der Angabe Renard's zeigen, wie die Löslichkeit des propionsauren Kalks bei 12°.

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Propionsäure mit Baryumcarbonat. Analysirt lieferte dasselbe folgende Resultate:

I. Analyse:

0·5105 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·4213 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·4658 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·382 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2Ba$
I.	II.	
48·50 Ba	48·19 Ba	48·38% Ba.

Die Bestimmung des gelösten Salzes erfolgte nach Überführung desselben in das Sulfat.

Aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des propionsauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 48{\cdot}2071 + (t - 0{\cdot}6)\,0{\cdot}371205 - (t - 0{\cdot}6)^2\,0{\cdot}0015587.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch die Untersuchung gefundenen gut überein.

Die Löslichkeitscurve stellt eine aufsteigende, fast gerade Linie dar.

---

[1] Ann. d. Chem., 80, 92.

[2] Compt. rend. 104, 913—916.

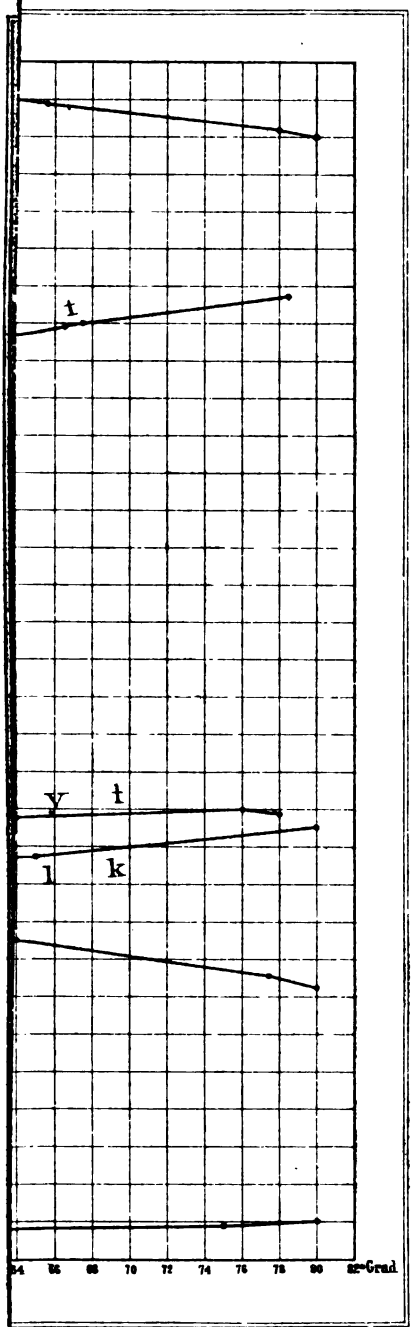


Photo.Lith. Anstalt v. J. Barth. Wien.

Tabelle XI.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	48·2071 *		1	48·3422	48·3553
19·6	54·6973 *		20	54·7619	54·8218
39	60·1881	60·1630	37	59·6281	59·6538
55	63·8512	63·7879	53·4	63·3984	63·4613
66·8	65·9989	65·9499	67·5	65·9852	66·0645
80	67·8542 *		78·5	67·6422	67·6651

Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des propionsauren Baryts, berechnet für je 10°.

Tabelle XII.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	47·98382	
10	51·55870	0·35749
20	54·82180	0·32631
30	57·77325	0·29515
40	60·41291	0·26397
50	62·74084	0·23279
60	64·75702	0·20162
70	66·46147	0·17045
80	67·85420	0·13927

Die letzte in dieser Tabelle angeführte Zahl ist durch den Versuch gefunden.

Zur besseren Übersicht der besprochenen Löslichkeitsverhältnisse ist eine Tafel beigegeben, auf welcher die Löslichkeitslinien der von mir untersuchten Salze ersichtlich sind.

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methylaethylessigsäure und Isobuttersäure.

Von **N. Ludwig Sedlitzky.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Mit 2 Tafeln.)

Der Aufforderung des Herrn Professor Lieben folgend habe ich die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze der oben angeführten Säuren untersucht. Ich bediente mich hiebei der im hiesigen Laboratorium dafür eingeführten und von Dr. Raupenstrauch beschriebenen Methode.[1]

Um eine vollständige Sättigung, jedoch nicht Übersättigung der Lösungen herbeizuführen, wurden die Bestimmungen stets nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Schwer lösliche Salze wurden längere Zeit geschüttelt als leichtlösliche.

Die Gewichtstheile Salz, welche mit hundert Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bilden, sind als Löslichkeitszahl angeführt.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Isovaleriansaures Silber.

Über die Löslichkeit dieses Salzes fand ich folgende Angaben von Erlenmeyer und Hell[2]: „100 Theile Wasser lösen bei 21° 0·185 Theile valeriansaures Silber. In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem Wasser."

[1] Monatshefte f. Chem. (1885) S. 563.

[2] A. 160, 268.

Das von mir untersuchte Salz erhielt ich auf folgende Weise:

Ich stellte zuerst nach dem von Erlenmeyer und Hell[1] beschriebenen Verfahren Isovaleriansäure dar.

Von selbst dargestelltem Isobutyljodür ausgehend bereitete ich Isobutylcyanür, aus welchem ich durch Verseifen mit weingeistigem Kali und Zersetzen des Kalisalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure Isovaleriansäure gewann. Dieselbe wurde mit Quecksilber und Bleicarbonat geschüttelt, um in der Säure enthaltenes Jod und Jodwasserstoff zu entfernen. Auf diese Weise erhielt ich eine vollständig reine Valeriansäure, welche von 173—174° überging.

Diese Säure wurde nun in destillirtem Wasser gelöst und mit überschüssigem Silberoxyd so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die wässerige Lösung wurde in der Hitze von dem nicht aufgebrauchten Silberoxyd abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schieden sich stark glänzende Krystalle dendritenartig vereinigt, aus. Dieselben wurden, möglichst von Wasser befreit, über Schwefelsäure auf mehreren Schichten Filtrirpapier im Vacuum getrocknet, und durch vorsichtiges Glühen in einem Porzellantiegel und Wägen des metallischen Rückstandes die Silberbestimmung gemacht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Analyse: 0·3037 Grm. des Salzes gaben 0·157 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·3718 Grm. des Salzes gaben 0·1918 Grm. Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_9AgO_2$
	I	II	
Silber.....	51·69	51·59	51·65

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes waren wegen seiner geringen Löslichkeit mit einiger Schwierigkeit verbunden.

Das Salz musste 2—2½ Stunden geschüttelt werden, um gesättigte Lösungen zu erzielen. Ferner war eine grössere Menge filtrirter Lösungen erforderlich, um das gelöste Salz bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung nach dem Schütteln in ein grösseres aber sehr leichtes, etwa 100—130 Ccm.

[1] A. 160, 266. 268.

fassendes Substanzgläschen, welches dann mit einem gutein geriebenen Glasstöpsel verschlossen wurde, mittelst des von Raupenstrauch angegebenen Filtrirapparates filtrirt.

Das in der Lösung enthaltene Salz wurde so bestimmt, dass erstere in einer gewogenen Berliner Schale auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft wurde. Der Salzrückstand wurde dann durch allmäliges Erwärmen und schwaches Glühen zersetzt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Silber wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Die Tabelle I enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers.

Tabelle I.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	0·1774*	0·1774	0·2	0·1779	0·1774
10·4	0·2128	0·2122	14·2	0·2271	0·2256
15	0·2284*	0·2284	26°	0·2673	0·2682
26	0·2658	0·2682	40	0·319	0·321
44·2	0·334	0·3374	58·5	0·3971	0·3948
58	0·3928*	0·3928	75·2	0·4657	0·4653
68	0·4351	0·4345			
74·5	0·4609	0·4623			

Um die Resultate beider Methoden vergleichen zu können, habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Erwärmungsmethode für die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers folgende Formel berechnet:

$$S = 0{\cdot}1774 + 0{\cdot}003349\ (t - 0{\cdot}2) + 0{\cdot}000006528\ (t - 0{\cdot}2)^2$$

Mit dieser Formel sind die in der 3. und 6. Spalte angeführten Zahlen berechnet.

Die in der Tabelle I angeführten Resultate zeigen, dass die berechneten Zahlen mit den gefundenen Zahlen befriedigend

übereinstimmen. Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers folgende:

Tabelle II.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	0·17673	0·00341
10	0·21084	0·00354
20	0·24627	0·00367
30	0·28299	0·00380
40	0·32103	0·00393
50	0·36037	0·00406
60	0·40101	0·00419
70	0·44296	0·00432
80	0·48622	

Isovaleriansaurer Kalk.

Anhaltspunkte in Betreff der allgemeinen chemischen Eigenschaften dieses Salzes waren in der Literatur nur wenige zu finden und es mangelten daher auch Angaben über die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks.

Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde dargestellt, indem eine Partie der Isovaleriansäure in Wasser gelöst wurde und diese Lösung mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler digerirt wurde. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in Nadeln aus. Zur Analyse wurden dieselben bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die gemachte Calciumbestimmung ergab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·5085 Grm. des Salzes gaben 0·2875 $CaSO_4$.

II. Analyse: 0·4635 Grm. des Salzes ergaben 0·2635 $CaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2$
	I	II	
Calcium.....	16·63	16·72	16·53

Zur Bestimmung der Salzmenge in der Lösung wurde letztere in eine gewogene Platinschale gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um das Salz in schwefelsauren Kalk zu verwandeln, und am Wasserbade vorsichtig abgedampft.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in einer Muffel abgeraucht und der Rückstand mit Vorsicht geglüht. — Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet.

Tabelle III enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks.

Tabelle III.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	18·437	18·429	0·2	18·429*	18·429
14·5	19·681	19·7094	12	19·462	19·5178
25·1	20·312	20·3	25·5	20·391*	20·391
42·5	20·909	20·9248	42·5	20·9459	20·9248
58·2	20·883	20·858	59·5	20·8014	20·8284
72·5	20·351	20·329	77	20·043*	20·043

Aus einigen der gefundenen Zahlen habe ich für die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks die nachstehende Formel berechnet:

$$S = 18{\cdot}429 + 0{\cdot}105138.(t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}0010907.(t - 0{\cdot}2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle III angeführt sind, kommen den gefundenen sehr nahe.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalkes folgende:

Tabelle IV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	18·4079	0·09467
10	19·3546	0·07285
20	20·08313	0·05103
30	20·5935	0·02922
40	20·88578	0·00741
50	20·95989	— 0·0144
60	20·81587	— 0·03621
70	20·4537	— 0·05803
80	19·87331	

Isobuttersaurer Kalk.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Sättigung der Isobuttersäure mit kohlensaurem Kalk, welcher durch Glühen des oxalsauren Kalks erhalten wurde. — Für die Kalkbestimmung wurde das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; dieselbe gab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·443 Grm. Salz gaben 0·284 $CaSO_4$.

II. Analyse: 0·397 Grm. Salz gaben 0·25 $CaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$Ca(C_4H_7O_2)_2$
Calcium.....	18·84	18·51	18·69

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmte ich so wie beim isovaleriansauren Kalk als Calciumsulfat. Für die Löslichkeit des isobuttersauren Kalks habe ich aus einigen Zahlen die Formel berechnet:

$$S = 20{\cdot}383 + 0{\cdot}080609\,(t - 1) + 0{\cdot}00065217\,(t - 1)^2.$$

Die durch den Versuch gefundenen Zahlen kommen den berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle V angeführt sind, sehr nahe.

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	20·3351	20·3508	1°	20·383*	20·383
22·5	22·4202	22·4175	23·2	22·493*	22·493
40	24·5099	24·5187	41	24·6598	24·6508
58·5	27·1628	27·1742	59·5	27·381	27·3309
65	28·2109	28·2132	66	28·3779*	28·3779
78	30·4658	30·4566	81	31·0104	31·0056

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isobuttersauren Kalks folgende.

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	20·30304	0·08583
10	21·1613	0·09886
20	22·15	0·11191
30	23·2691	0·12495
40	24·5187	0·138
50	25·8987	0·15104
60	27·4091	0·16408
70	29·05	0·17713
80	30·8213	

Methylaethylessigsäure.

Den Ausgangspunkt für die folgenden Arbeiten bildete die Darstellung der Methylaethylessigsäure. Zu diesem Behufe wurde nach den Angaben von Daimler[1] ein Gemenge von einem Molekül Malonsäureester und zwei Molekülen Jodäthyl mit Zink-

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 20. Jahrgang Nr. 2, C. Daimler S. 203.

spähnen am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Jodäthyl durch einen Hahntrichter zutropfte. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, nach deren Beendigung ich den Versuch machte, den erhaltenen Äthylmalonsäureester auf dieselbe Weise zu methyliren. Auf letzteren Umstand nahm ich schon vor Beginn der ersten Operation Rücksicht, indem ich genügend Zink auch für die zweite Reaction in den Kolben eintrug.

Während die Einwirkung von Jodaethyl bei einer Menge von 100 Grm. Malonsäureester in 6 Stunden beendet ist, nimmt die Reaction mit Jodmethyl beinahe 2 Tage in Anspruch, da bei der grossen Flüchtigkeit des Jodmethyl es gerathen ist, dasselbe nur tropfenweise und mit einigen Unterbrechungen der Reactionsmasse zuzuführen. Letztere wird nach beendeter Gasentwicklung fest. Auf Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure, um die Zinkverbindungen zu lösen, schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium getrocknet wurde. Der wasserfreie Ester wurde fractionirt destillirt und gab schliesslich ein Destillationsproduct, welches zwischen 207° und 208° überging.

Die Ausbeute betrug ca. 72 Perc. der theoretischen.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde das von Conrad und Bischoff[1] angewandte Verfahren beibehalten. Der Ester wurde mit Kalilauge verseift, worauf aus dem mit Salzsäure neutralisirten Gemische auf Zusatz von Chlorcalcium das Calciumsalz der Äthylmethylmalonsäure herausfiel.

Dieses Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei die geringe Löslichkeit des Salzes in heissem Wasser von grossem Vortheile war, und eine Calciumbestimmung gemacht.

Das Resultat derselben war folgendes:

Analyse: 0·3327 Grm. Salz gaben 0·1015 CaO.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_4Ca$
Calcium.....	21·79	21·74

[1] A. 204; 146.

Aus dem methylaethylmalonsauren Kalk wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausziehen mit Äther die Säure gewonnen.

Die so erhaltene Methylaethylmalonsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht und in einem kleinen Kölbchen im Paraffinbade am Rückflusskühler bei 180° so lange erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Eine fractionirte Destillation lieferte eine Säure, die bei 174°—175° überging. Auch ergab die Analyse ihres Silber- und Calciumsalzes, dass man es mit reiner Methylaethylessigsäure zu thun habe.

Methylaethylessigsaures Silber.

Zur Darstellung desselben wurde Methylaethylessigsäure in Wasser gelöst und mit Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirte das Silbersalz in schön glänzenden federförmig gruppirten Nadeln. Über die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Silbers führen Conrad und Bischoff[1] einige Bestimmungen bei 20° an, und zwar: für 100 Theile Wasser wurden gefunden gelöstes methylaethylessigsaures Silber 1) 1·035, 2) 1·17, 3) 1·151, 4) 1·154 Grm. aus denselben sah ich schon, dass das Silbersalz der Methylaethylessigsäure sich bedeutend leichter löse als das isovaleriansaure Silber, welcher Umstand auch später durch meine Versuche bestätigt wurde.

Die Silberbestimmung, wie bei dem isovaleriansauren Silber ausgeführt, ergab:

I. Analyse: 0·3572 Grm. Salz gaben 0·185 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·4215 Grm. Salz gaben 0·218 Grm. Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_9AgO_2$
	I	II	
Silber	51·79	51·72	51·65

Die quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Salzes geschah hier auf dieselbe Weise wie beim isovaleriansauren Silber.

---

[1] A. 204; 156.

Für die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Silbers habe ich aus den mit * bezeichneten Zahlen folgende Formel berechnet:

$$S = 1{\cdot}1116 - 0{\cdot}0002978\,(t - 1) + 0{\cdot}0002105\,(t - 1)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle VII stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle VII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	1·1123	1·11175	1	1·1116*	1·1116
20·3	1·1809	1·1842	18	1·1717	1·1673
31·8	1·3107	1·3021	30·5	1·286*	1·286
46	1·5122	1·5244	40	1·4257	1·4201
57·5	1·7678	1·7667	58	1·7786*	1·7786
70	2·1205	2·0932	67	2·0102	2·00888
78	2·3279	2·3367	81	2·4298	2·435

Die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Silbers für je 10° berechnet, ist folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	1·11211	0·001386
10	1·12597	0·005594
20	1·18191	0·009808
30	1·27999	0·014017
40	1·42016	0·018226
50	1·60242	0·022436
60	1·82678	0·026646
70	2.09324	0·030853
80	2·40177	

Methylaethylessigsaurer Kalk.

Calciumcarbonat, welches durch Glühen von oxalsaurem Kalk dargestellt war, wurde mit in Wasser gelöster Methylaethylessigsäure am Rückflusskühler digerirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Der kurzen Bemerkung Conrad's und Bischoff's gegenüber, dass das Salz in heissem Wasser leichter löslich sei als im kalten, haben meine Versuche gezeigt, dass der methylaethylessigsaure Kalk bei 35° sich am meisten löse, bei 80° aber weniger löslich sei als bei 0°.

Derselbe krystallisirte in farblosen glänzenden Nadeln, welche, wie mich eine Krystallwasserbestimmung überzeugte, 5 Moleküle Krystallwasser enthielten.

Analyse: 0·2985 lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·082 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca+5H_2O$
H_2O.....	27·47	27·11

Zwei Calciumbestimmungen gaben folgendes Resultat:

I. Analyse: 0·2793 Grm. Salz gaben 0·1578 Ca SO_4.
II. Analyse: 0·3228 Grm. Salz gaben 0·1833 Ca SO_4.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca$
	I	II	
Calcium...	16·61	16·69	16·53

Natürlich wurde auch diesmal das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die Tabelle IX enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit dieses Salzes. Aus einigen mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel berechnet:

$$S = 28{\cdot}9822 + 0{\cdot}33186\,(t - 0{\cdot}6) - 0{\cdot}004417\,(t - 0{\cdot}6)^2.$$

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den berechneten gut überein.

Tabelle IX.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	28·9822*	28·9822	1	29·1812	29·1149
22·5	34·1285	34·1315	23·5	34·2905	34·2655
35·5	35·1714*	35·1714	34·5	35·1486	35·1562
49	34·7102	34·6972	50·6	34·498	34·5327
67	31·5824	31·5433	65	32·0165	32·0351
76	28·8939*	28·8939	78	28·1994	28·2069

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Kalks folgende:

Tabelle X.

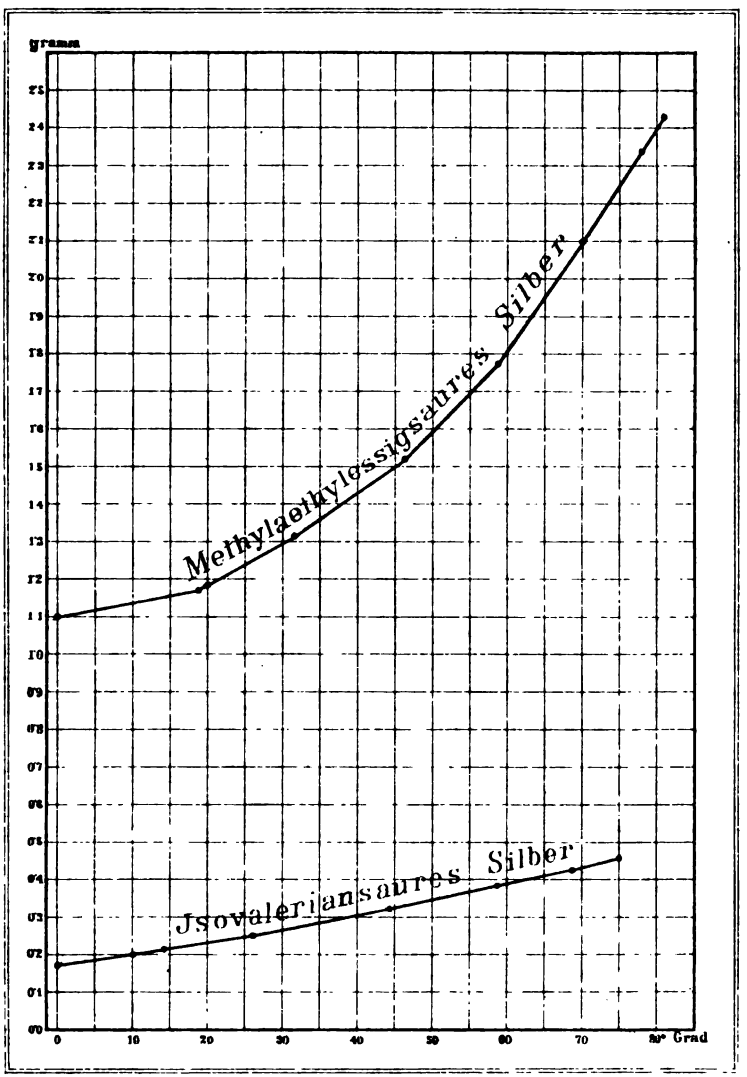
Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	28·7815	0·2930
10	31·7114	0·20465
20	33·7579	0·11631
30	34·9210	0·02797
40	35·2007	0·06037
50	34·5970	— 0·14871
60	33·1099	— 0.23705
70	30·7394	— 0·32539
80	27·4855	

Methylaethylessigsaurer Baryt.

Derselbe wurde dargestellt durch Sättigung wässeriger Methylaethylessigsäure mit Baryumcarbonat. Die sehr eingeengte syrupartige Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt.

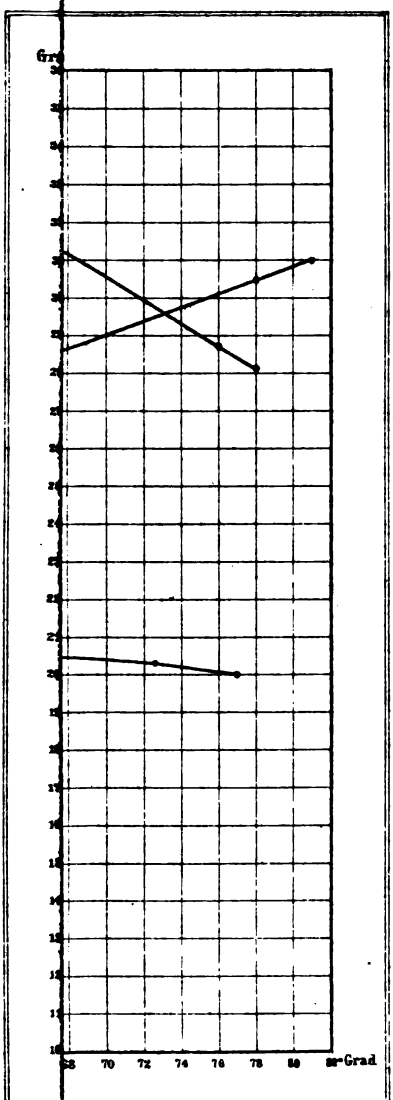
Bisher ist es mir aber nicht gelungen, das Baryumsalz zum Krystallisiren zu bringen. Es bildet, wie auch Conrad und Bischoff berichten eine gummiartige amorphe Masse. Ich war daher auch gezwungen, von den Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes abzustehen.

Um eine bessere Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der hier angeführten Salze zu ermöglichen, habe ich auf den beiliegenden Tafeln die entsprechenden Löslichkeitslinien entworfen.



Ph. Lith. Anstalt v. J. Barth in Wien.
Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wiss. math. naturw. Classe XCVI Bd. II. Abth. 1887.

N. L. Taf. II.



Ph. Lith. Anstalt v. J. Barth in Wien

Versuche und Bemerkungen über den galvanischen Lichtbogen.

Von H. Luggin.

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag.)

Die Anregung zu dieser Untersuchung verdanke ich Herrn Prof. Mach, der meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand lenkte und ihn mir zur Untersuchung empfahl. Anfänglich gedachte ich bei diesen Versuchen den Gasmotor und die Dynamomaschine des physikalischen Institutes zu verwenden, es zeigte sich aber bei Graduirung des Voltmeters, mit dem ich die Spannungen zu messen beabsichtigte, dass mit diesen Mitteln Spannungen von 40 Volt. überhaupt nicht erreicht werden konnten. Ich hätte die Versuche aufgeben müssen, wenn mir nicht Herr Křižik in liebenswürdigster Weise die Benützung einer Accumulatorenbatterie in seiner Fabrik gestattet hätte, wofür ich zu grösstem Danke verpflichtet bin. Diese Batterie zeigte vollgeladen 100 Volt. Spannung, in der Regel konnte ich mit nur wenig schwankenden Strömen zwischen 6 und 7 Ampère arbeiten und diesem Umstande, glaube ich, ist es zu verdanken, dass ich im Allgemeinen befriedigende Übereinstimmungen erzielte, obwohl alle Messungen von mir allein angestellt sind, die Versuchsdaten also niemals gleichzeitig, sondern immer nach einander gewonnen wurden.

Ich habe in Nr. XIII des akad. Anzeigers, Jahrg. 1887, eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht, deren Inhalt ich jetzt für irrig ansehen muss, sowohl was die Methode als auch was das Resultat anlangt.

Nach dem Vorbilde der V. v. Lang'schen Methode gedachte ich durch eine Brückenaufstellung, in deren einem Zweige sich

der Lichtbogen befand, den Widerstand desselben zu ermitteln; die Klemmspannung vermindert um das Product der Stromstärke in jenen Widerstand hätte die elektromotorische Kraft des Lichtbogens geliefert.

Solange ein Leiterstück von einem constanten, von einer äusseren elektromotorischen Kraft gelieferten Strome durchflossen ist, die Spannung sich also an seinen Enden nicht ändert, kann man offenbar nicht angeben, ob die Spannung an seinen Enden durch den Widerstand dieses Leiterstückes allein bedingt ist, oder ob sich in demselben auch etwa noch eine elektromotorische Gegenkraft befindet, deren Spannung, zum Producte aus Stromstärke und Widerstand addirt, erst die an den Enden des Leiters beobachtete Spannung liefern würde.

Wenn sich nun aber mit der äusseren elektromotorischen Kraft die Stromstärke im fraglichen Leiter um di und damit auch die Klemmspannung an seinen Enden um dS ändert, so kann man unter der Annahme, der Widerstand und die fragliche elektromotorische Kraft des Leiters seien unverändert geblieben, aus der gemessenen Klemmspannungsvariation dS auf einen Widerstand $w = \frac{dS}{di}$ schliessen. Ob und wie weit dieser Schluss berechtigt ist, kann nur von Fall zu Fall entschieden werden. Beim Lichtbogen führt eine solche Schlussweise sofort zum Widerspruche. Wenn man nämlich an den Enden eines gewöhnlichen stromdurchflossenen Leiterstückes eine kleine elektromotorische Kraft anbringt und die dadurch hervorgerufene Intensitäts- und Spannungsvariation im Sinne dieser zugefügten elektromotorischen Kraft rechnet, so wird die Spannungsvariation wdi immer positives Vorzeichen haben; anders beim Lichtbogen, wo eine Verstärkung des Stromes die Spannung vermindert, hier ist die Spannungsvariation immer negativ, wenn man im Sinne der neu auftretenden Intensitätsvariation rechnet. Das bequemste Mittel, um Spannungsdifferenzen an den Enden eines Leiters mit denen an den Enden eines bekannten Widerstandes zu vergleichen, sind nun Brückencombinationen. Wenn Stromschwankungen, die durch den einen Diagonalzweig zwischen den Seitenzweigen a und c eintreten, im zweiten Diagonalzweige keinerlei Schwankung hervorrufen, wenn also das Potential

an der Verbindungsstelle von a und b in der gleichen Weise variirt wie an der Verbindungsstelle der Zweige c und d, so darf man ohne Weiteres behaupten, in a sei der Widerstand $w_1 = \frac{w_2 w_3}{w_4}$, wo w_2, w_3, w_4 die Widerstände von b, c und d darstellen; dies ist auch dann noch richtig, wenn sämmtliche Zweige der Brückencombination constante elektromotorische Kräfte enthalten sollten. Wird nun im Zweige a ein Lichtbogen angezündet, während im Übrigen sämmtliche Widerstände der Brückencombination ungeändert bleiben, so wird die Spannung an den Enden von a jetzt weniger variiren als zuvor und man müsste aus der verminderten Spannungsvariation schliessen, der Widerstand w_1 sei kleiner geworden, der Lichtbogen habe also einen negativen Widerstand.

Nach dem Gesagten brauche ich auf alle Einzelheiten der Methode, welche ich in Anwendung bringen wollte, nicht einzugehen und bemerke nur, dass bei mir der Lichtbogen den einen und eine Vergleichseinheit von 2 Ohm Widerstand den zweiten Seitenzweig der Brücke bildete, die zwei weiteren Seitenzweige wurden durch variable Flüssigkeitswiderstände dargestellt, deren Gesammtwiderstand unveränderlich 300 Ohm betrug. In einem Diagonalzweige waren die Accumulatorenbatterie und die Rheostaten zur Regulirung des Stromes untergebracht, im Nebenschluss zu diesen Rheostaten befanden sich Flüssigkeitswiderstände von etwa 600 Ohm und eine Unterbrecherstelle, an welcher eine elektrisch getriebene Feder von variabler Tonhöhe spielte. Obwohl die so entstehenden Stromschwankungen äusserst schwach waren, gab der Lichtbogen dennoch den Ton des Unterbrechers wieder. Im zweiten Diagonalzweige waren ein Telephon und ein Condensator hintereinander geschaltet, letzterer schützte das Telephon vor constant hindurch gehenden Strömen und nahm doch bei auftretenden Stromstössen solche Elektricitätsmengen auf, dass das Telephon genügende Empfindlichkeit bewahrte. Die Einstellung auf das Minimum des Tones litt an grosser Unsicherheit. Die an dieser Aufstellung vorgenommenen Messungen des Lichtbogenwiderstandes ergaben erst Abweichungen, aus denen ich Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur der Elektroden folgerte, später stellten sich Wider-

sprüche ein, die mich zwangen, die Abhängigkeit der Spannung am Lichtbogen von der Stromstärke zu untersuchen, da ergab sich die schon vorhin angegebene Thatsache, dass die Spannung mit der Stromstärke sinkt, anstatt zu steigen. Diese Thatsache ist, wie ich nachher gewahr wurde, schon aus den Messungen des Herrn W. Peukert[1] ersichtlich, ja sie wurde schon von Herrn O. Frölich[2] vermuthet und sie ist von Herrn B. Nebel[3] eingehendst untersucht und mit gewissen Einschränkungen bestätigt worden, was mir erst später bekannt wurde. Das Sinken der Spannung beim Steigen der Stromstärke dürfte seinen Grund in der verbesserten Leitungsfähigkeit der Gase bei erhöhter Temperatur haben; so ist es erklärlich, dass dieser Rückgang sich nicht momentan einstellt und der Lichtbogen bei Anwendung kurz andauernder Stromstösse positive Widerstände zeigt. Ein Analogon bieten Elektrolyte; bei langsamen Variationen der Spannung an den Enden verhindert die Polarisation den Durchgang der Ströme und der Widerstand scheint unendlich; bei sehr rasch verlaufenden wechselnden Strömen vermag sich keinerlei Polarisation zu entwickeln und man kann vollkommen einwurfsfreie Widerstandsbestimmungen vornehmen.

Der Einwand, der gegen meine Bestimmung des Lichtbogenwiderstandes zu erheben ist, muss auch gegenüber den anderen Methoden gemacht werden, welche sich dieselbe Aufgabe stellen.

Herr O. Frölich[4] bringt seinen Lichtbogen in einen Seitenzweig der Brücke und schliesst, dass die Widerstände abgeglichen seien, wenn Stromschwankungen im einen Diagonalzweige das Galvanometer im zweiten Diagonalzweige nicht beeinflussen. Herr L. Arons[5] hat ausser dem Lichtbogen noch die denselben speisende Batterie in einem Seitenzweige der Brücke angebracht, erzeugt im einen Diagonalzweige durch ein Inductorium Stromstösse und stellt den zweiten Diagonalzweig, der

---

[1] Zeitschr. für Elektrotechnik 1885, S. 111.
[2] Elektrotechn. Zeitschr. 1883, S. 150.
[3] Rep. d. Phys. von Exner 1886, S. 527.
[4] Wiedemann, Ann. 1887, Bd. XXX, S. 156.
[5] Wiedemann, Ann. Bd. XXX, 1887.

die bewegliche Rolle eines Dynamometers enthält, so, dass er von diesen Stössen nicht beeinflusst wird, hernach wird für den Lichtbogen ein Widerstand substituirt, für welchen die Brücke wieder bei unveränderter Stellung der Diagonalzweige abgeglichen ist. Dass der Lichtbogen bei Herrn Arons einen positiven Widerstand zeigte, dürfte seinen Grund wieder in den rasch verlaufenden Stössen haben. Herr Frölich erhielt einen allerdings nur kleinen Widerstand; die Beschreibung seines Experimentes nimmt nur wenige Zeilen in Anspruch, über den Grund, weshalb er keinen negativen Widerstand erhielt, kann ich keine Vermuthung aufstellen. Allen diesen Methoden diente die Methode von V. v. Lang[1] zum Vorbilde, bei derselben soll der Widerstand eines Stromkreises mit zwei Bogenlichtern bestimmt werden. Denkt man sich eine Batterie von $2n$ hintereinander geschalteten Elementen an äquipotentiellen Punkten als Seitenzweig in eine Brücke gebracht, so dass also dieser Zweig in zwei Zweige von je n-Elementen gespalten ist, so wird sich der Widerstand dieses Zweiges, der gleich dem Widerstande von $\frac{n}{2}$ Elementen ist, durch Abgleichung der Brücke finden lassen. Fügt man in jeden Arm des Doppelzweiges in der Brücke ein Bogenlicht, so wird sich jetzt die Spannung an den Enden des Doppelzweiges beim Öffnen und Schliessen der Messbatterie weniger ändern als zuvor und man müsste auf Verringerung des Widerstandes schliessen. Thatsächlich erhielt V. v. Lang nach seiner Methode einen grösseren Werth für die Gegenkraft des Lichtbogens als nach der Edlund'schen Methode. Letztere bestimmt nun die Minimalspannung des Lichtbogens (womit ich die Spannung bei der Bogenlänge Null bezeichne), welche recht wohl zum Theile auf einen Übergangswiderstand zurückzuführen sein kann. Der Vergleich der Resultate beider Methoden würde einen negativen Übergangswiderstand ergeben.

Die Messungen, welche ich im Folgenden mittheile, wurden nach der Edlund'schen Methode angestellt. Zur Messung der Spannungsdifferenzen an den Elektroden benützte ich ein Fein'sches Voltmeter, in das ein rückwärts versilbertes Mikro-

[1] Diese Sitzungsber. Bd. XCI 1885 und Bd. XCV 1887.

meterblättchen eingesetzt wurde, der Stand der darüber spielenden Nadel wurde mittelst Lupe abgelesen. Die zur Graduirung des Apparates erforderlichen Spannungen wurden durch den Strom der Dynamomaschine des physikalischen Institutes, welcher bekannte, in destillirtes Wasser tauchende Neusilberwiderstände durchfloss, erzielt. Die betreffenden Stromstärken wurden mittelst eines Siemens'schen Dynamometers bestimmt, dessen Reductionsfactor vorher controlirt worden war. Die Graduirung wurde bis zu 35 Volt. vorgenommen, bei welcher Spannung die Voltmeternadel das Ende der Mikrometerscala erreichte. Hernach wurden zum Voltmeter bekannte Widerstände zugeschaltet, so dass das Ende der Scala einer Spannung von 63 Volt. entsprach. Die Spannungen und ihre zugehörigen Ausschläge wurden graphisch dargestellt und es liess sich durch die 22 Punkte, welche die Graduirung lieferte und welche Spannungen von 22 bis 61 Volt. entsprachen, eine einheitliche Curve ziehen, von welcher nur ein Punkt um ein Procent abwich. Der Nullpunkt des Voltmeters war sehr constant; da die Erwärmung durch den Strom die Ausschläge sehr stark beeinflusste, so wurde der Apparat immer nur für die Dauer der Ablesung eingeschaltet. Die Stromstärken wurden bei den Messungen am Lichtbogen an dem bereits erwähnten Siemens'schen Dynamometer abgelesen. Zur Bestimmung der Bogenlängen wurde mittelst einer Linse ein Bild des Lichtbogens auf einem vier Meter entfernten englinirten Faulenzerblatt entworfen. Ein Scalentheil entsprach einer Bogenlänge von 0·434 Mm.

Zunächst theile ich das Ergebniss von Messungen mit, die mit Siemens'schen Kohlenstiften von 10 Mm. Stärke angestellt wurden; als positiver oberer Pol war Dochtkohle, als negativer homogene Kohle in Verwendung. Als Bogenlänge bezeichne ich den Abstand des Kraterrandes der positiven von der Spitze der negativen Elektrode. Die freien Enden der Kohlenstifte hatten zusammen eine Länge von 10 bis 16 Ctm.

Um möglichst gute Übereinstimmungen zu erzielen, wurden 5 Versuchsreihen angestellt, bei jeder von ihnen schritt die Bogenlänge in 7 gleichen Absätzen vom Scalentheile 1 bis zum Scalentheile 8 fort. Jede einzelne Ziffer einer Versuchsreihe wurde aus 3 bis 4 Spannungsmessungen, für welche der Licht-

bogen immer auf die erforderliche Bogenlänge gebracht wurde, gewonnen, dazu kamen noch zwei Messungen der Stromstärke am Anfange und am Ende jedes solchen Beobachtungssatzes. Die 5 Beobachtungsreihen, in 8 gleichweit abstehende Normalorte vereinigt und auf die Stromstärke 7 Ampère bezogen, ergaben die Formel:

$$K = 40{\cdot}04 + 1{\cdot}77\,L \text{ (Volt.)},$$

wo K die Spannung an den Elektroden und L die Lichtbogenlänge in Scalentheilen bedeutet. Nachstehend gebe ich die beobachteten und berechneten Spannungsdifferenzen für die einzelnen Normalorte nebst ihren gegenseitigen Abweichungen.

L	K beobachtet	K berechnet	δ
1	41·6	41·81	—0·21
2	43·3	43·59	—0·29
3	45·4	45·36	+0·04
4	47·6	47·14	+0·46
5	49·3	48·91	+0·39
6	50·8	50·68	+0·12
7	52·3	52·46	—0·16
8	53·9	54·23	—0·33

Ich muss gestehen, dass mich die geringen Abweichungen der beobachteten Punkte von der Geraden überrascht haben; da nach den Messungen von Herrn B. Nebel[1] die Spannungsänderung mit der Stromstärke in recht complicirter Weise von der Bogenlänge abhängt, hatte ich mich auf eine ziemlich bedeutende Krümmung gefasst gemacht. Da unter den zahlreichen Beobachtungsreihen, die in jener Arbeit niedergelegt sind, mehrere mit Siemen'schen Kohlenstiften von 10 Mm. Stärke angestellt wurden, so ist ein Vergleich der beiderseitigen Resultate möglich. Die Übereinstimmung der von Herrn B. Nebel für die Minimal-

[1] Loc. cit.

spannung des Lichtbogens erhaltenen Werthe 39·3, 39·4, 39·2 Volt. bei resp. 12, 14 und 16 Ampère mit der von mir erhaltenen Minimalspannung 40·0 scheint mir sehr befriedigend. Bei jenen Messungen ist übrigens die Kratertiefe in die Bogenlänge eingerechnet worden; ich habe mich diesem Verfahren, bei welchem der Werth für die Minimalspannung kleiner herauskommt, nicht angeschlossen, da bei mir der ganze Kraterrand nicht in ringsum gleicher Intensität zu glühen schien, ich demnach nicht annehmen darf, dass der Lichtbogen wirklich von der tiefsten Stelle des Kraters ausgegangen sei.

Die Spannungszunahme bei Zunahme der Bogenlänge um 1 Mm. muss aus den Messungen von Herrn Nebel zu rund 3 Volt. gefolgert werden, während ich 4·1 Volt. erhielt. Solche Abweichungen liegen weit ausserhalb der Grenze der Beobachtungsfehler der beiderseitigen Messungen. Nebenbei will ich noch bemerken, dass man am Lichtbogen bei ganz geringer Bogenlänge Spannungen wahrnehmen kann, welche noch geringer sind als die nach der Edlund'schen Methode ermittelten Minimalspannungen; so erhielt ich im Mittel 34·9 Volt., wenn die Spitze der negativen Elektrode mit dem Krater der positiven in gleicher Höhe schien, dabei ist oft ein Singen und Zischen vernehmlich, die negative Elektrode scheint stärker zu erglühen und die Kohlentheilchen verbrennen nicht mehr vollständig, sondern schlagen sich massenhaft an der Kathode nieder. Die so sehr verringerte Spannung ganz kurzer Lichtbögen erklärt es wohl, dass man mit Batterien, welche die Minimalspannung nicht besitzen, Bogenlichter herstellen kann.

Das folgende Experiment wurde angestellt, um den Einfluss, welchen sehr bedeutende Temperaturschwankungen auf die Klemmspannung haben, zu studiren, es gestaltete sich aber in der That zu einem Experiment über zischende Lichtbogenentladungen. Eine Scheibe aus Retortenkohle von 15 Ctm. Durchmesser wurde auf einen Rotationsapparat aufgesetzt und bildete die eine Elektrode des Lichtbogens, während ihr in einiger Entfernung vom Rande und zur Scheibenebene senkrecht ein Stift aus gleichem Material als zweite Elektrode gegenüberstand. Da der Lichtbogen bei Anwendung des Batteriestromes nur sehr schwer und unter unausgesetztem Zischen brannte und selbst

für mässige Bogenlängen gegen 10 Ampère erforderlich waren, gestattete Herr Křižik die Benützung einer Dynamomaschine von ungefähr 100 Volt. Klemmspannung. Auch schwache Maschinenströme von 7 oder 9 Ampère unterhielten jetzt den Lichtbogen, der offenbar im Falle des Erlöschens durch den Extrastrom der Maschine immer wieder angezündet wurde. Wenn der Stift den positiven und die darunter befindliche Scheibe den negativen Pol bildete, so brachte eine Rotation der letzteren den Lichtbogen sofort zum Erlöschen, bei ganz langsamer Bewegung gelang es, den Lichtbogen schief in die Länge zu ziehen, derselbe stellte sich hernach in kleinen ruckweisen Bewegungen vertical. Wenn der Lichtbogen einmal erloschen ist, kann er demnach von der positiven Elektrode aus nicht wieder angezündet werden. Das Verhalten bei schwachen und starken Strömen war das nämliche und da ich nicht im Stande war, Längenmessungen vorzunehmen, wurde dieses Experiment nicht weiter verfolgt.

Nun wurde unter die Scheibe als positiven Pol der Stift als negativer gestellt. Schon bei Strömen von 7 oder 9 Ampère brannte der Lichtbogen auch dann, wenn die Scheibe rotirte, ganz ruhig fort und zischte dabei nach wie vor. Bei 27 Ampère konnte die Scheibe rasch rotiren, die negative Elektrode schien dabei ungleich heller zu glühen als die positive, der Lichtbogen prasselte und es erschienen getrennte glühende Marken auf der Scheibe, welche nach einander die Ausgangspunkte für den Lichtbogen gebildet hatten und die bald wieder verschwanden. Wenn man die Scheibe später ansah, so zeigte sie lauter abgegrenzte Kreise von etwa 1 Mm. Durchmesser. Bei 33 Ampère und noch rascherer Rotation waren diese glühenden Marken nicht mehr scharf getrennt sichtbar, es zeigte sich ein breiter glühender Streifen und der Ton des Lichtbogens glich dem Sausen einer Influenzmaschine.

Bei diesen Versuchen wurde demnach der in Folge der Rotation erloschene Lichtbogen immer nur von der negativen Elektrode aus entzündet. Ich werde im Folgenden nachweisen, dass die Elektricität beim Übergange von der positiven Elektrode in den Lichtbogen einen enormen Potentialsprung durchzumachen hat; falls dieser Potentialsprung einer elektromotorischen Gegenkraft und nicht einem Übergangswiderstande zuzuschreiben ist,

liegt die Erklärung für das verschiedene Verhalten der beiden Elektroden nahe.

Wenn in Folge der Bewegung der Zusammenhang zwischen dem Lichtbogen und der heissesten Stelle der positiven Elektrode, an welcher der Strom eintritt, gelöst wird, so herrscht zwischen den übrigen Stellen dieser Elektrode und den heissen Gasen die volle Spannung der Batterie; führt man umgekehrt die Austrittsstelle des Stromes an der negativen Elektrode unter dem Lichtbogen hinweg, so steht der Ladung desselben von der positiven Elektrode aus die volle Gegenkraft des Lichtbogens entgegen und es besteht zwischen dem Lichtbogen und der negativen Elektrode nur die um 40 Volt. verminderte Spannung der Batterie. Im ersten Falle schlägt die Elektricität durch, im zweiten nicht. Auch die grosse Beweglichkeit des Lichtbogens an der positiven Elektrode, welche den Elektrotechniker zur Einführung von Dochten zwingt, würde in dieser Weise erklärbar sein.

Aus dem blossen Umstande, dass der Lichtbogen in diesem und noch so manchem anderen Falle sichtlich intermittirt, kann noch nicht geschlossen werden, dass er überhaupt eine intermittirende Erscheinung sei. Derartiges dürfte sich wohl zunächst in einer Verschiedenheit der Spannungsverhältnisse äussern, wenn man den Lichtbogen durch Maschinen oder durch Batterien speist. Man könnte auch die Frage in der Weise erledigen, dass man den Strom eines ruhig brennenden Lichtbogens durch eine starke Spule gehen lässt und die inducirende Wirkung derselben auf eine zweite umhüllende Spule dynamometrisch untersucht.

Was die bei den Messungen mit der Kohlenscheibe wahrgenommenen Spannungen betrifft, so war der Unterschied zwischen den zischenden und den ruhig brennenden Lichtbögen ein sehr bedeutender. Geräuschloses Brennen kam nur selten vor, die dabei auftretenden Spannungen dürften dieselben sein, wie sie zwischen Stiften am normalen Lichtbogen beobachtet werden, sowie aber das Zischen begann, sank die Spannung um ein Viertel ihres Werthes. Es wurden mit der Scheibe als positiver Elektrode je 3 Beobachtungen bei 12 und bei 30 Ampère angestellt, bei den ersten sank der Strom im Mittel von 47·7 auf 36·8, bei den letzteren von 43·8 auf 33·8 Volt. Wurde nun die Scheibe in Rotation versetzt, so sank die Klemmspannung um weitere 3 bis

5 Volt., dieser Rückgang trat bei den stärksten Strömen in etwas geringerem Masse hervor.

Aus diesem Sinken der Spannung in Folge der Bewegung darf angesichts des starken Einflusses, den ein verändertes Brennen hat, noch keine Verminderung der Spannung mit dem Sinken der Temperatur der positiven Elektrode gefolgert werden. Alle erwähnten Erscheinungen konnten auch bei Anwendung des Batteriestromes wahrgenommen werden, nur war, wie gesagt, die Beobachtung durch das fortwährende Erlöschen des Lichtbogens sehr erschwert.

Um auf einem anderen Wege möglicher Weise zu einem sicheren Aufschluss über den Einfluss der Temperatur der Elektroden zu gelangen, wurden Messungen mit Eisenstäben von verschiedener Dicke angestellt. Dabei befand sich der positive Pol immer über dem negativen, er trug eine stark gewölbte Kuppe von flüssigem Oxyd, während sich die Oxydkuppe an der negativen abplattete.

Zunächst gebe ich zwei Beobachtungsreihen, die bei zwei verschiedenen Stromstärken mit Eisenstäben von 10 Mm. Dicke gewonnen wurden. Ich muss vorausschicken, dass die Längenmessungen in beiden Fällen nicht in ganz gleicher Weise vorgenommen wurden. Im ersten Falle ($i = 9{\cdot}3$ Ampère) wurde der Abstand der geschmolzenen Kuppen als Bogenlänge aufgefasst. Im zweiten Falle ($i = 4{\cdot}9$ Ampère) erglühte die negative Elektrode nicht im ganzen Querschnitte und ich musste die positive Elektrode etwas seitlich stellen, dabei schmolz die negative Elektrode schief ab und das Ende des Lichtbogens wurde als heller Fleck im projicirten Bilde sichtbar, der Abstand dieses Fleckes von der positiven Kuppe wurde als Bogenlänge aufgefasst. Es musste natürlich darauf geachtet werden, dass der Lichtbogen vertical stand und dass die helle Eintrittsstelle des positiven Stromes in den Lichtbogen, welche sich an der negativen Elektrode spiegelte, nicht mit dem negativen Fusspunkte des Bogens verwechselt werde. Diese Verschiedenheit in der Art der Messung der Bogenlänge führt jedenfalls nur Abweichungen ein, die weit innerhalb der wahrscheinlichen Fehler liegen; dies gilt auch für alle übrigen Messungsreihen, in welchen Schiefstellung der positiven Elektrode angewendet werden musste.

Die Klemmspannungen und Bogenlängen wurden immer abwechselnd beobachtet, 4 Bogenlängen mit 3 zugehörigen Klemmspannungen wurden in ein Glied der Reihe vereinigt. Am Anfange und am Ende jedes solchen Beobachtungssatzes wurde die Stromstärke abgelesen. Es wurde darauf geachtet, dass die Stromstärke bei grossen und kleinen Bogenlängen immer möglichst genau dieselbe war. Die Bogenlängen wurden immer abwechselnd grösser und kleiner genommen.

1) Stromstärke 9·3 Ampère. Die positive und negative Elektrode haben 10 Mm. Dicke.

$$K = 27 \cdot 61 + 1 \cdot 62\, L \text{ (Volt.)}$$

L	K beobachtet	K berechnet	δ
2·33	31·6	31·4	+0·2
3·70	33·3	33·6	−0·3
4·77	35·4	35·4	—
5·72	36·6	36·9	−0·3
7·90	41·0	40·4	+0·6
9·75	43·2	43·5	−0·3

2) Stromstärke 4·9 Ampère Die positive und negative Elektrode haben 10 Mm. Dicke.

$$K = 27 \cdot 35 + 2 \cdot 16\, L \text{ (Volt.)}$$

L	K beobachtet	K berechnet	δ
2·60	33·9	32·96	+0·94
2·93	33·0	33·67	−0·67
3·65	36·1	35·22	+0·88
3·97	35·6	35·92	−0·32
4·03	34·9	36·04	−1·14
4·15	35·7	36·40	−0·70
4·43	37·3	36·90	+0·40
5·60	39·1	39·43	−0·32
5·74	40·6	39·74	+0·86
6·07	40·4	40·44	−0·04

Die grossen Abweichungen in der zweiten Reihe, welche zeigen, wie sehr die Unsicherheit der Messung bei geringen Stromstärken erhöht ist, lassen die Übereinstimmungen in den Minimalspannungen der beiden Reihen als reinen Zufall erscheinen. Dass aber auch beim Eisen die Spannungen bei grösseren Stromstärken geringer sind als bei kleineren, lässt sich mit Sicherheit ersehen.

3. Die positive Elektrode wurde auf 5 Mm. abgedreht, die negative hat 10 Mm. Durchmesser. Mittlere Stromstärke 6·8 Ampère Minimalspannung $a = 27 \cdot 68 \pm 0 \cdot 43$ V., Spannungszunahme pro Scalentheil $b = 2 \cdot 07 \pm 0 \cdot 10$ V.

L	K beobachtet	K berechnet	δ
1·80	31·8	31·40	+0·40
2·32	32·6	32·49	+0·11
2·47	32·8	32·80	—
2·50	33·6	32·86	+0·74
3·50	35·0	34·92	+0·08
3·69	33·9	35·13	—1·23
4·10	35·7	36·17	—0·40
4·15	36·4	36·27	+0·13
4·27	36·1	36·51	—0·41
4·42	36·3	36·82	—0·52
4·70	38·0	37·41	+0·59
5·10	38·7	38·25	+0·45
6·25	40·6	40·62	—0·02
6·97	42·4	42·10	+0·30

Der Abkürzung halber theile ich von den folgenden Versuchsreihen immer nur das Gesammtergebniss mit.

4) Die negative Elektrode hat 5, die positive 10 Mm. Durchmesser. Mittlere Stromstärke 6·6 Ampère.

$$a = 25 \cdot 99 \pm 0 \cdot 37 \text{ V.}$$

$$b = 2 \cdot 17 \pm 0 \cdot 08 \text{ V.}$$

Zur Berechnung wurden 12 Beobachtungssätze in 6 Normalorte vereinigt.

Nun folgen die Ergebnisse von drei Versuchsreihen, bei denen beide Elektroden auf eine Dicke von 5 Mm. abgedreht waren. Reihe 5) ist aus 6 Beobachtungssätzen gewonnen, bei den Reihen 6) und 7) wurden je zehn Beobachtungssätze in je 5 Normalorte vereinigt.

5) $a = 26 \cdot 75 \pm 0 \cdot 93$ V.
$b = 2 \cdot 10 \pm 0 \cdot 26$ V.
Stromstärke 6·4 Ampère

6) $a = 25 \cdot 57 \pm 0 \cdot 73$ V.
$b = 2 \cdot 17 \pm 0 \cdot 16$ V.
Stromstärke 6·7 Ampère

7) $a = 26 \cdot 93 \pm 0 \cdot 35$ V.
$b = 2 \cdot 04 \pm 0 \cdot 09$ V.
Stromstärke 6·8 Ampère

Gerade in den letzten 3 Reihen dürften die wahrscheinlichen Fehler wegen der geringen Zahl der Normalorte etwas zu klein erhalten worden sein. Angesichts der Art, wie in diesen 3 Reihen die gewonnenen Constanten a und b schwanken, muss ich die Abweichungen Beobachtungsfehlern und nicht Schwankungen der beobachteten Grösse zuschreiben. Ich wage nicht zu behaupten, dass in den Reihen 3 und 4 die Abweichung der Minimalspannungen von den Dimensionen der Stifte herrühre. Die Übereinstimmung der hier ermittelten Werthe für die Minimalspannung mit dem Werthe $a = 25 \cdot 03 \pm 2 \cdot 16$ V., welchen V. v. Lang[1] erhielt, ist recht befriedigend, aber die Zunahme der Spannung pro Mm. scheint bei jenen Messungen kleiner gewesen zu sein als bei mir. Jedenfalls ist der Einfluss der Stabdicke bei Eisen, wenn überhaupt vorhanden, nur gering und ein Gleiches wird von allen übrigen Metallen gelten. Ich muss erwähnen, dass eine Beobachtungsreihe von nur 6 Punkten, welche stark von einander abwichen und noch dazu ziemlich nahe beisammen lagen, gar nicht zur Berechnung herangezogen wurde, da das Ergebniss gegenüber

[1] Diese Sitzungsber. Bd. XCV, S. 84 (1887).

den anderen Messungen ja doch nur verschwindendes Gewicht gehabt hätte; niemals wurden einzelne Beobachtungen aus einer Versuchsreihe wegen ihrer Abweichungen unterdrückt. Es wurde noch unter Anwendung des Batteriestromes ein Versuch angestellt, bei welchem eine Eisenscheibe einem 5 Mm. starken Eisenstifte gegenüberstand, der Lichtbogen vermochte bei Rotation der Scheibe zu brennen, ob dieselbe nun positiv war oder nicht; er wurde dabei schief in die Länge gezogen und in Folge dessen stieg die Spannungsdifferenz. Wenn sich am Eisenstifte noch keine Oxydkuppe gebildet hatte und die gegenüberliegende Stelle der Scheibe ebenfalls blank war, brannte der Lichtbogen ziemlich unstät und die Spannung war nicht unerheblich vermindert. Ich beobachtete 19·9 und 20·8 Volt., wenn die Scheibe negativ war, und 20·5 und 20·6, wenn die Scheibe positiv war, also Spannungen, die erheblich unter der Minimalspannung des Lichtbogens lagen. Da flüssige Oxyde gut leiten, kann die geringe Spannung nicht dem Fortfall der ja doch nur ein paar Millimeter hohen Oxydkuppe zugeschrieben werden.

Um in sicherer Weise festzustellen, wie die Arbeitsleistung im Lichtbogen vertheilt ist, versuchte ich schliesslich noch das Potential der Lichtbogengase mit dem der Elektroden zu vergleichen. Wenn z. B. der Lichtbogen eine wesentlich discontinuirliche Erscheinung wäre und der Strom die Unterbrechungen an der negativen Elektrode erleiden würde [1], so liesse sich erwarten, dass das Potential der Bogengase dem der positiven Elektrode näher steht als dem der negativen; bei Peltier'schen Effecten wären Potentialsprünge an beiden Elektroden zu erwarten.

Im Nebenschluss zum Lichtbogen waren zwei hinter einander geschaltete, mit Zinkvitriol gefüllte Röhren angebracht, in welche der Strom durch amalgamirte Zinkplatten ein- und austrat. Das eine mit der positiven Elektrode verbundene Rohr hatte eine constante Länge von 15 Ctm., daran schloss sich das zweite von gleichem Querschnitt und variabler Länge, dessen Ende mit der negativen Elektrode verbunden war. Die Verbindungsstelle

---

[1] Wenn ich den Inhalt einer in Nr. XI, Jahrg. 1887 enthaltenen Mittheilung des akad. Anzeigers recht verstehe, so ist Herr S. Lecher in seiner Arbeit zu diesem Schlusse gelangt.

der beiden Röhren, deren Potential durch Ausziehen und Verkürzen des variablen Rohres beliebig gehoben und gesenkt werden konnte, war durch einen Multiplicator von 20.000 Windungen mit einem 5 Mm. starken Kohlenstift in Verbindung, den die aufsteigenden Flammengase des horizontal gestellten Lichtbogens bestrichen. Wenn das Galvanometer auf Null gebracht war, so war das Verhältniss der Röhrenlängen A und B gleich dem Verhältnisse des Potentialunterschiedes zwischen der positiven Kohle und dem Probirstift einerseits und der negativen Elektrode und dem Probirstift anderseits.

Bei Anwendung von reinen Kohlenstiften und auch dann, wenn in den Lichtbogen Soda gebracht wurde, war die Empfindlichkeit der Aufstellung eine geradezu übertriebene, eine eigentlich freie Ruhelage der Multiplicatornadel gab es nicht und bei geringen Längenänderungen am variablen Brückenzweige wurde die Nadel von der einen der bei 15° angebrachten Hemmungen zur anderen geschleudert.

Das Verhältniss $\frac{A-B}{A+B}$ liefert, mit der am Lichtbogen beobachteten Spannung K multiplicirt, den Betrag E, um welchen die Spannungsdifferenz zwischen der positiven Elektrode und dem Probirstift grösser ist, als die Spannungsdifferenz zwischen Probirstift und negativer Elektrode.

Reihe I.

K	E
39·8	25·9
42·5	27·1
46·3	26·9
48·7	32·2
49·3	31·0
51·7	33·3
52·7	32·9
57·7	34·6

Reihe II.

K	E	l
17·9	0·43	2·9
19·4	1·76	3·0
20·0	0·69	3·9
21·4	3·77	4·0
22·6	2·89	5·0
28·0	7·00	6·8

Bei der ersten der vorangehenden Versuchsreihen brannte der Lichtbogen zwischen reinen Elektroden aus Siemen'scher Kohle mit 6·8 Ampère, bei der zweiten, bei welcher Soda auf die Elektroden gestreut worden war, mit 8·9 Ampère.

In Reihe II wurde die Länge l nach jedem Versuche ganz roh mit einem Massstabe in Mm. bestimmt.

Es besteht demnach eine bedeutende Einseitigkeit in der Vertheilung des Potentials im Lichtbogen, welche bei reinen Kohlenstiften viel bedeutender ist als bei salzbestreuten. Wenn man diese Thatsache mit der starken Erwärmung an der positiven Kohle und mit dem Gesetze zwischen Bogenlängen und Spannung zusammenhält, so muss man folgern, dass das Potential nicht etwa im Lichtbogen an der Seite der positiven Elektrode stärker abfällt, sondern dass bei reinen Elektroden zwischen dem Lichtbogen und der positiven Elektrode ein enormer Potentialsprung auftritt, der durch Einstreuen von Salz unter gleichzeitigem Sinken der Spannungsdifferenz der Elektroden erheblich herabgemindert wird. Unverkennbar sinkt die gemessene Einseitigkeit bei Abnahme der Bogenlänge; als in einem Falle bei reinen Kohlenelektroden die negative Elektrodenspitze vom Krater der positiven ganz umgeben war und die Spannung in Folge dessen nur 35·5 Volt. betrug, war nur eine Einseitigkeit von 18·8 Volt. wahrzunehmen.

Es lässt sich vermuthen, dass bei sehr langen Lichtbögen die volle Minimalspannung erreichbar wäre; dass dies bei kürzeren Bögen, bei welchen die Messung geringere Empfindlichkeit hat, nicht der Fall ist, dürfte einer Ladung der abfliessenden Bogengase durch die positive Elektrode zuzuschreiben sein; für den positiven Pol ist der Übergangswiderstand in eine Flamme ohnedies immer kleiner als für den negativen. Wenn der Probestift nicht genau über der Mitte des Lichtbogens, sondern der einen der beiden Elektroden, näher oder ganz über derselben steht, so ändert sich natürlich sein Potential, doch ist diese Änderung geringfügig, ganz im Einklang damit, dass das Potentialgefälle im Lichtbogen selbst nur einen geringen Theil der Spannungsdifferenz an den Elektroden ausmacht. Der analoge Versuch mit Eisenelektroden blieb resultatlos, da die Empfindlichkeit der Aufstellung auch dann nicht ausreichte, wenn sich

Lichtbogen und Probirstift innerhalb einer Bunsenflamme befanden.

In welchem Masse der Potentialsprung an der positiven Elektrode durch eine Gegenkraft verursacht wird, kann wohl nur durch Beobachtung des Edlund'schen Disjunctionsstromes entschieden werden. Experimente, welche ich in dieser Hinsicht vorhatte, konnten leider bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit nicht mehr ausgeführt werden; ich gedenke den Gegenstand wieder aufzunehmen, so wie sich Gelegenheit bietet.

Absolute diamagnetische Bestimmungen.

Von **Albert v. Ettingshausen.**

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

Im Nachfolgenden sind in Kürze die Resultate von Messungen mitgetheilt, welche ich zur Ermittlung der Diamagnetisirungszahlen nach absolutem Masse für reines Antimon und Tellur vorgenommen habe. Die Substanzen, aus denen cylindrische Stangen (zwei aus Antimon *Sb* I und *Sb* II, eine aus Tellur) gegossen waren, wurden im hiesigen chemischen Institute mit grosser Sorgfalt rein hergestellt; der verstorbene Prof. L. v. Pebal hatte dieselben zu Bestimmungen der specifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen benutzt. Ausserdem stellte ich mir aus sehr reinem Wismuth, das ich Herrn Oberbergrath Dr. Cl. Winkler verdanke, zwei Cylinder her, von denen der eine (*Bi* I) in derselben Gussform wie die genannten drei Cylinder gegossen wurde, während der zweite (*Bi* II) eine grössere Länge, aber kleineren Querschnitt als der erste besass.

Die Methode, welche ich gebrauchte, beruht auf der Messung der Kraft, mit welcher ein diamagnetischer, cylindrischer Körper, der sich mit einer, von einem bekannten galvanischen Strom durchflossenen Spirale conaxial nahe an deren Ende befindet, aus letzterer herausgestossen wird. Die Grösse der Kraft ist, wenn die Mitte des Cylinders in die Endfläche der Spirale fällt, bestimmt durch den Ausdruck[1]

$$\xi = \frac{4\pi^2 k N^2 \nu^2 i^2 v}{b-\beta}\left[\log\frac{b+\sqrt{b^2+m^2}}{\beta+\sqrt{\beta^2+m^2}} + \frac{\rho^2}{8m^2}\left(\frac{b^3}{\sqrt{b^2+m^2}^3} - \frac{\beta^3}{\sqrt{\beta^2+m^2}^3}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{l^2+m^2}{4(l^2-m^2)^2}\left(b\sqrt{b^2+m^2} - \beta\sqrt{\beta^2+m^2} - m^2\log\frac{b+\sqrt{b^2+m^2}}{\beta+\sqrt{\beta^2+m^2}}\right) - \frac{l(b^3-\beta^3)}{3(l^2-m^2)^2}\right];$$

[1] Boltzmann, Sitzungsber. d. kais. Akad. Bd. LXXX, S. 687, 1879 und LXXXIII, S. 576, 1881.

hier bedeuten l die Länge, β und b innersten und äussersten Radius der Spirale, N die Anzahl der Spiralwindungen auf die Längeneinheit für eine Lage, ν die Anzahl der Lagen. $2m$ ist die Länge, ρ der Radius, v das Volum des diamagnetischen Cylinders. i die Stromintensität in den Spiralwindungen, endlich k die (positiv eingeführte) Diamagnetisirungszahl. Es ist also die angewendete Methode die in der Abhandlung: „Bestimmungen der Diamagnetisirungszahl des metallischen Wismuths in absolutem Masse“[1] als zweite bezeichnet, nach welcher ich für vier Wismuthcylinder verschiedener Provenienz die Grösse k zwischen $13\cdot5$ und $14\cdot5.10^{-6}$ erhalten hatte. Die zu den Versuchen benutzte Spirale, sowie die Drehwage sind dieselben, welche ich vor mehreren Jahren verwendet habe, so dass ich mich auf das dort Gesagte beziehen darf.

Von der Spirale wurden entweder 10 oder 12 Drahtlagen vom Strome i durchflossen; der Reductionsfactor der Spiegel-Tangentenbussole zur Messung von i nach absolutem Masse wurde im Laufe der Beobachtungen mehrere Male mit Hilfe eines Clark'schen Normalelementes bestimmt. Ist s die Länge des Hebelarmes, an welchem die der Cylinderaxe parallele Kraft ξ angreift, D das Drehmoment der Torsion des Aufhängedrahtes (Neusilber) der Drehwage für den Verdrehungswinkel 1, so ist $\xi s = D.\varphi$, wo $\varphi = \frac{A}{2\delta}$ der mit Spiegel und Scala beobachtete Ablenkungswinkel der Drehwage (A = Ablenkung in Scalentheilen, δ die Scalendistanz).

Die Ermittlung von D, welches bei jeder Versuchsreihe bestimmt wurde, geschah auf verschiedene Weisen.

1. Aus der Beobachtung der Schwingungsdauern der Drehwage, bevor (T) und nachdem (T') ein Magnet (vom Moment M) in ein an der Verlängerung der Drehwageaxe befestigtes Schiffchen eingelegt wurde[2], ergibt sich

$$D = \frac{MHT'^2 - \pi^2\varkappa}{T^2 - T'^2};$$

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. Bd. LXXXV, S. 37, 1882.

[2] In der Ruhelage der Drehwage fiel die horizontale Axe des Schiffchens nahe mit dem magnetischen Meridian zusammen.

MH, das Directionsmoment des Magnetes, wird in gewöhnlicher Weise durch einen Schwingungsversuch ermittelt; $\varkappa$, sein Trägheitsmoment, aus den Dimensionen des cylindrischen Magnets berechnet.

2. An dem Torsionskopf der Drehwage war ebenfalls ein Spiegel befestigt, so dass auch die Drehungen des Kopfes mit Fernrohr und Scala (Distanz δ') beobachtet werden konnten.

Ändert sich die Einstellung der Drehwage (mit Magnet) um n Scalentheile, wenn der Torsionskopf um einen gewissen Winkel (n' Scth.) gedreht wird, so hat man

$$D = \frac{n}{n' \frac{\delta}{\delta'} - n} \cdot MH.$$

3. Auch wurde das Torsionsverhältniss $\frac{D}{MH} = \Theta$ durch Ablenkungsversuche mit einem zweiten Magnet vom Moment M' gemessen und daraus D bestimmt. Befindet sich der Magnet M' in der ersten Hauptlage im Abstande r vom Magnet M und wird dabei die Drehwage um a Scth. abgelenkt, so ist

$$1+\Theta = \frac{2M'}{r^3 H} \cdot \frac{2\delta}{a}\left(1 - \frac{\frac{3}{2}\lambda^2 - \lambda'^2}{2r^2}\right),$$

worin λ und λ' die Poldistanzen des abgelenkten (M) und ablenkenden Magnets (M') bedeuten. $\frac{M'}{H}$ wird hiebei durch Ablenkungsversuche an einem Magnetometer erhalten.

4. Endlich wurde D noch durch Ermittlung des Trägheitsmomentes K der Drehwage nach

$$D = \frac{\pi^2 K}{T^2}$$

bestimmt.

Alle vier Methoden gaben für D nahe übereinstimmende Werthe.

Die Wirkung der durchströmten Spirale auf die Drehwage allein (ohne diamagnetische Substanz) musste bei den Messungen natürlich in Rechnung gebracht werden; diese Wirkung bestand in einer sehr geringen Anziehung, welche auf den Glas-

stab, an dem die diamagnetischen Körper hingen, und den hölzernen Wagebalken ausgeübt wurde: dieselbe wurde durch besondere Versuche ermittelt.

Ich lasse nun die Beobachtungsresultate folgen: X bedeutet die in der Endfläche der Spirale in Richtung der Axe herrschende Scheidekraft (nach abs. Masse), welcher also die nahe der Cylindermitte liegenden Theile des Diamagnets ausgesetzt sind; zur Berechnung von X dient die Formel

$$X = \frac{2N\nu\pi li}{b-\beta} \log \frac{b+\sqrt{l^2+b^2}}{\beta+\sqrt{l^2+\beta^2}}.$$

Antimon I.

$2m = 4{\cdot}04^{cm}$, $\rho = 0{\cdot}54^{cm}$, $v = 3{\cdot}707^{cbcm}$, Dichte $\sigma = 6{\cdot}698$

X (cm gr sec)	94·2,	116,	148	
k	4·92,	4·91,	$4{\cdot}87\cdot10^{-6}$	

Antimon II.

$2m = 3{\cdot}86$, $\rho = 0{\cdot}535$, $v = 3{\cdot}450$, $\sigma = 6{\cdot}696$

X	113,	145
k	5·57,	$5{\cdot}58.10^{-6}$

Tellur.

$2m = 4{\cdot}28$, $\rho = 0{\cdot}55$, $v = 4{\cdot}15$, $\sigma = 6{\cdot}159$

X	116,	132,	149,	152
k	1·59,	1·61,	1·58,	$1{\cdot}60.10^{-6}$

Wismuth I.

$2m = 4{\cdot}41$, $\rho = 0{\cdot}556$, $v = 4{\cdot}305$, $\sigma = 9{\cdot}817$

X	103,	110,	146
k	13·5,	13·4,	$13{\cdot}6.10^{-6}$

Wismuth II.

$2m = 6{\cdot}8$, $\rho = 0{\cdot}42$, $v = 3{\cdot}778$, $\sigma = 9{\cdot}819$

X	87,	102,	107
k	13·8,	13·7,	$13{\cdot}8.10^{-6}$

Die Ruhelagen der Drehwage wurden abwechselnd bei geschlossenem und geöffnetem Strom i aus Umkehrpunkten ermit-

telt, auch wurde jede einzelne Beobachtung wiederholt, nachdem die Stromesrichtung in der Spirale commutirt war. Bei der schwächsten diamagnetischen Substanz, dem Tellur, waren die Ausweichungen der Drehwage allerdings gering (circa 10 bis 15 Theilstriche, gemessen an einer 2200 Thlstr. vom Spiegel entfernten Scala).

Auffallend ist der grosse Unterschied der Diamagnetisirungszahlen für die beiden Antimoncylinder; Cylinder II, für welchen k grösser ist, hatte vielfach zu calorimetrischen Versuchen gedient, seine Oberfläche war matt, jene von I metallisch glänzend.

Recht befriedigend ist die Übereinstimmung der Zahlen für die beiden Wismuthcylinder. Da ich das verwendete Materiale aus bester Quelle erhielt und dasselbe sicher sehr rein ist, so wäre die Diamagnetisirungszahl eher etwas grösser zu erwarten gewesen. (So hatte ich seinerzeit für zwei cylindrische Stäbe Werthe gefunden, welche noch etwas grösser als 14.10^{-6} waren; l. c. S. 61 und 63).

Von den vor 5 Jahren benutzten Wismuthcylindern besass ich noch den (l. c.) mit Nr. 3 bezeichneten, für welchen sich $k = 13.48.10^{-6}$ ergeben hatte. Diesen Stab brachte ich auf die Länge $2m = 4 \cdot 6^{cm}$ und stellte zur Controle neuerdings einige Messungen an, aus welchen $k = 13 \cdot 5.10^{-6}$ folgte, was in vollkommener Übereinstimmung mit dem älteren Resultate steht.

Die diamagnetischen Substanzen befanden sich bei den vorgenommenen Messungen unter dem Einflusse mässig starker magnetisirender Kräfte; innerhalb der Grenzen, welche die Scheidekraft in der Endfläche der Spirale erreichen konnte, zeigt sich eine Constanz der Diamagnetisirungszahl.

Ich versuchte noch eine Vergleichung des diamagnetischen Verhaltens bei grösseren Scheidekräften vorzunehmen, indem ich die Drehungsmomente bestimmte, mit welchen die Cylinder in dem unhomogenen Felde zwischen conischen Polen eines Elektromagnets in die äquatoriale Lage getrieben werden.[1] Dazu verwendete ich die beiden Cylinder *Bi* I und *Sb* I; dieselben haben nahe gleiche Radien, ihre Längen waren ebenfalls

[1] Vergl. E. Becquerel, Wiedemann, Elektr. III. S. 804.

einander nahe gleich gemacht. Diese Cylinder wurden in ein aus Glasfäden hergestelltes Schiffchen eingelegt, welches an einem sehr feinen Messingdrahte hing, der wieder an einem Torsionskopf mit Gradtheilung befestigt war. Durch eine in der Verlängerung des Aufhängedrahtes unterhalb des Schiffchens angebrachte Glimmerplatte, die in eine mit Wasser und Glycerin gefüllte Schale tauchte, wurden die Schwingungen gedämpft.

Dem Schiffchen wurde eine bestimmte Lage zwischen den conischen Magnetpolen gegeben, bei welcher die Axe der Cylinder mit der Verbindungslinie der Pole einen Winkel von etwa 45° machte; diese Stellung war durch ein auf einen Punkt des Glasschiffchens gerichtetes Mikroskop fixirt. Die Distanz der Polenden des Elektromagnets betrug $2 \cdot 8^{cm}$.

Man bestimmte nun für zwei verschiedene Stromintensitäten des den Elektromagnet erregenden Stromes (6 und 10 Bunsenelemente) die zur Zurückführung des Wismuth- oder Antimoncylinders erforderlichen Torsionen des Messingdrahtes. Falls sich das Verhältniss dieser Torsionen sowohl für Wismuth als für Antimon gleich herausstellt, so müssen entweder die Diamagnetisirungszahlen für die beiden Scheidekräfte bei Wismuth sowohl als bei Antimon constant sein oder in dem gleichen Masse sich verändert haben.

In der That war das Verhältniss der Torsionen nahe das gleiche, indess kamen bei den einzelnen Beobachtungen mitunter beträchtliche Abweichungen vor, so dass einmal das Verhältniss beim Wismuth, das anderemal jenes beim Antimon das grössere war. Die Wirkung auf das Schiffchen (aus diamagnetischem Glase) allein war sehr klein. Aus mehreren Beobachtungen folgte als Mittelwerth das Verhältniss der Torsionswinkel bei Wismuth $2 \cdot 06$, bei Antimon $2 \cdot 10$. In der Nähe der Mitte zwischen den Spitzpolen betrug die Intensität der magnetischen Kraft (gemessen mit einem kleinen, $1 \cdot 2$ Ctm. langen Inductionsröllchen, dessen Windungen einen mittleren Radius ungefähr gleich dem Radius der Cylinder hatten) für die Erregung des Elektromagnets mit 10 und 6 Bunsenelementen etwa 1000 und 660 (cm gr sec).

Die bei den oben beschriebenen Messungen verwendeten Materialien sind dieselben, für welche ich kürzlich die Wider-

standsveränderungen im magnetischen Felde, sowie die Hall'schen Drehungs- und die elektrischen Leitungsvermögen bestimmt habe.[1] Es scheint, dass sich kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem diamagnetischen Verhalten und jenem der von einem Strome durchflossenen, im magnetischen Felde befindlichen Substanzen auffinden lässt. Zwar zeigen Tellur, Wismuth und Antimon unter den bisher untersuchten Stoffen das Hall'sche Phänomen am stärksten, jedoch haben Tellur und Antimon (nach Hall's Bezeichnung) ein positives, Wismuth hat dagegen ein negatives Drehungsvermögen; ferner scheint bei den ersteren — soweit bis jetzt bekannt — das Drehungsvermögen unabhängig zu sein von der Stärke der magnetischen Scheidekraft, während es bei Wismuth mit steigender Feldintensität sehr bedeutend abnimmt.

Wismuth, Antimon und Tellur zeigen eine Vermehrung des scheinbaren elektrischen Leitungswiderstandes, wenn ein Streifchen oder eine Platte dieser Substanzen derart in ein magnetisches Feld gebracht wird, dass die Kraftlinien desselben die Ebene der Platte rechtwinklig schneiden und daher der galvanische Strom senkrecht zu den Kraftlinien die Platte durchfliesst. Die Widerstandsvermehrung ist für Wismuth am grössten, für Tellur am kleinsten.[2] Es scheint, dass wohl auch diese Erscheinung mit dem diamagnetischen Verhalten nicht in engere Beziehung zu bringen sei, ebenso wenig wie der transversale „thermomagnetische" Effect[3] oder die durch die Wirkung des Magnetismus auftretende Temperaturdifferenz an den Rändern

---

[1] Sitzb. der kais. Akad. Bd. XCV, S. 714. 1887.

[2] Die Tellurstange, für welche $k = 1{\cdot}6.10^{-6}$ bestimmt wurde, war aus demselben Material gegossen, wie der Streifen *Te* Nr. 1 (l. c. S. 743).

In dem homogenen magnetischen Felde $M = 7600$ (cm gr sec) erhielt ich als Widerstandszunahme, ausgedrückt in Procenten des ursprünglichen Widerstandes, für *Te* : 0·14, für *Sb* : 0·60, für das hier gebrauchte *Bi* über 20. Nach den Beobachtungen von D. Goldhammer (Wied. Ann. 31, S. 360) findet in den genannten Substanzen auch eine Widerstandsvermehrung statt, wenn die Kraftlinien des Feldes der Ebene der Platte parallel sind und der Strom parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien fliesst.

[3] Akad. Anzeiger 1886, Nr. XIII.

einer vom galvanischen Strome durchflossenen Platte,[1] wenngleich die beiden zuletzt erwähnten Phänomene in allen drei Substanzen in demselben Sinne auftreten. (Es hat nämlich bei gleicher Richtung des Wärmestromes und gleicher Erregungsart des magnetischen Feldes der transversale thermomagnetische Strom in den drei Substanzen die gleiche Richtung, ebenso tritt die Temperaturerhöhung, respective Erniedrigung bei gleicher Richtung des die Platte durchfliessenden galvanischen Stromes und gleicher Erregung des Feldes auf derselben Seite der Platte auf).

Eine Reihe von Bestimmungen der Diamagnetisirungszahlen nach der eingangs angegebenen Methode wurde auch mit Wismuth und Antimon gemacht, als diese Metalle in zerkleinerter Form in eine Glasröhre gefüllt und in die Drehwage eingehängt waren. Bei diesen Versuchen benutzte ich ein Antimon, das Herr Prof. A. Schuller in Budapest durch Sublimation dargestellt und mir freundlichst überlassen hatte. Die Zerkleinerung des Materials geschah in einer Achatschale.

Es kamen zwei Glasröhren I) und II) in Verwendung, die mit dem grob gepulverten Metalle gefüllt waren, sie hatten gleiche Weite (1 Ctm. innerer Durchmesser), aber ungleiche Länge; auf der von der Spirale abgewendeten Seite waren sie mit einem Korke verschlossen. Die Wirkung der durchströmten Spirale auf die leeren Glasröhren wurde gesondert bestimmt.

Indem man die Masse des jeweilig eingefüllten Pulvers ermittelte, erhielt man aus den Beobachtungen direct die auf die Masseneinheit bezogene Diamagnetisirungszahl; dieselbe ist mit (k) bezeichnet.

Antimon pulv., Glasrohr I; $2m = 7 \cdot 7^{cm}$,
Masse des Antimons $= 23 \cdot 63$ Grm.

X (cm gr sec)	91,	111
(k)	$0 \cdot 698$	$0 \cdot 699 . 10^{-6}$

[1] Akad. Anzeiger 1887, Nr. II und VIII.

Glasrohr II; $2m = 9 \cdot 58$, Masse $= 29 \cdot 32$

X	87,	106
(k)	$0 \cdot 692$,	$0 \cdot 696 . 10^{-6}$.

Die für (k) erhaltenen Zahlenwerthe stehen in guter Übereinstimmung; nimmt man im Mittel $(k) = 0 \cdot 696 . 10^{-6}$, so folgt die auf die Volumseinheit bezogene Diamagnetisirungszahl des gegossenen Metalles $k = (k)\sigma$, wo $\sigma = 6 \cdot 7$ die Dichte des Antimons bezeichnet; hiernach ist $k = 4 \cdot 66 . 10^{-6}$. Diese Zahl kommt der oben für *Sb* I gefundenen ziemlich nahe.

Ich goss sodann aus dem gepulverten Metalle in einer Gussform eine cylindrische Stange; dieselbe hatte die Länge $2m = 9 \cdot 35$, den Radius $\rho = 0 \cdot 307$ Ctm. und wog $18 \cdot 55$ Grm.

In der gleichen Weise, wie die Pulver untersucht, ergab sich bei zwei Versuchsreihen

X	97	107
(k)	$0 \cdot 697$	$0 \cdot 687 \cdot 10^{-6}$.

Der Mittelwerth $(k) = 0 \cdot 692 . 10^{-6}$ ist also derselbe, wie der mit dem gleichen Material in grob gepulvertem Zustande erhaltene.[1]

In analoger Weise wurde mit Wismuth verfahren. Dieses untersuchte ich zuerst in Form einer massiven Stange, sodann zerkleinerte ich dieselbe, bis ich ein grobkörniges Pulver erhielt, das in die Glasröhren gefüllt wurde. Ich wählte dazu den Cylinder, welcher in der mehrfach erwähnten Abhandlung als „Wismuth Nr. 1" bezeichnet ist; für dieses Wismuth war $k = 14 \cdot 0 . 10^{-6}$ erhalten worden (l. c. S. 59). Neuerliche Messungen lieferten

X	45,	69,	108
k	14.4,	14·4,	$14 \cdot 3 . 10^{-6}$,

es folgt hiernach $(k) = 1 \cdot 465 . 10^{-6}$.

Für das grob gepulverte Metall erhielt ich die Resultate:

Wismuth pulv., Glasrohr I, $2m = 7 \cdot 7$, Masse $= 35 \cdot 75$.

X	83,	98
(k)	$1 \cdot 27$,	$1 \cdot 28 . 10^{-6}$.

[1] Vergl. Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. 56. p. 193. 1859. Wiedemann, Elektr. III. S. 842.

Glasrohr II; $2m = 9 \cdot 56$, Masse $41 \cdot 92$

X	66,	104
(k)	$1 \cdot 32$,	$1 \cdot 31 . 10^{-6}$.

Der aus den letzten Versuchen sich ergebende Mittelwerth $(k) = 1 \cdot 29 . 10^{-6}$ ist um fast 12% kleiner, als der aus den Messungen mit der massiven Stange folgende. Es muss dahingestellt bleiben, ob nicht beim Zerkleinern der Stange geringe Mengen magnetisirbarer Substanz in das Wismuthpulver gekommen sind. Da sich das Wismuth nicht in der Achatschale zerkleinern liess, sondern dieses durch Zerschlagen mit einem Hammer vorgenommen werden musste — wobei allerdings die Substanz mehrfach in Papier gewickelt war —, so ist eine Verunreinigung durch sehr geringe Mengen von Eisen nicht eben unwahrscheinlich.

Über das thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im magnetischen Felde.

Von **Albert v. Ettingshausen** und **Walther Nernst.**

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

In einer der kais. Akademie vor etwa einem Jahre vorgelegten Abhandlung „über das Hall'sche Phänomen" haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe mit der thermoelektrischen Stellung der Substanzen in einer nahen Beziehung stehen dürfte. Zu dieser Annahme berechtigte unter Anderem die Thatsache, dass Tellur und Wismuth, welche die extremsten Lagen in der thermoelektrischen Reihe einnehmen, unter den bisher untersuchten Stoffen das Phänomen auffallend kräftig zeigen.

Durch die Untersuchungen Rollmann's[1] ist bekannt, dass Zusätze von Zinn zu Wismuth dessen thermoelektrische Stellung sehr bedeutend verändern, so dass eine Legirung, welche etwa 6% Zinn enthält, sich gegen Antimon thermoelektrisch positiv verhält. Andererseits schien es von Interesse, die thermomagnetischen Effecte, welche wir zuerst in einigen Metallen beobachtet haben,[2] auch bei den *Bi*—*Sn*-Legirungen zu studiren; ebenso sollten die Temperaturdifferenzen, welche an den Rändern der von einem galvanischen Strome durchflossenen Platte in Folge magnetischer Kräfte auftreten[3], genauer verfolgt werden, um einen Zusammenhang zwischen den beiden Phänomenen,

---

[1] Rollmann, Pogg. Ann. 83, 84, 89.

[2] Akad. Anzeiger 1886, Nr. XIII.

[3] Akad. Anzeiger 1887, Nr. II u. VIII.

eventuell einen solchen mit dem Hall'schen Drehungsvermögen oder mit der scheinbaren Widerstandszunahme, welche Wismuth und seine Legirungen im Magnetfelde zeigen, aufzusuchen.

Es wurden daher sowohl in reinem Wismuth, als auch in vier Legirungen von Wismuth und Zinn die genannten Erscheinungen gemessen, während die Platten senkrecht zu den Kraftlinien im Magnetfelde standen. Wenn nun auch die numerischen Resultate mancher unserer Beobachtungen nicht Anspruch auf grössere Genauigkeit erheben können, so scheinen doch die allgemeinen Ergebnisse von genügendem Interesse zu sein, dass wir schon jetzt der kais. Akademie eine Mittheilung derselben vorzulegen uns erlauben.

Zur Herstellung des homogenen magnetischen Feldes, in welches die Platten gebracht wurden, diente ein neuer aus der physikalischen Werkstätte von Hartmann und Braun bezogener grosser Elektromagnet. Die Polflächen desselben sind Kreise von $6^1/_2$ Ctm. Durchmesser; der Draht der Magnetisirungsrollen ist mit Asbest isolirt und überdies mit einer getheerten Wollumspinnung bedeckt. Der Widerstand der beiden hintereinander geschalteten Rollen beträgt 1 Ohm. Als Stromquelle verwendeten wir Anfangs Bunsen'sche Elemente, später Accumulatoren (System Farbaky-Schenek); letztere liefern durch längere Zeit derart constante Ströme, dass es möglich war, durch Einschalten von Ballastwiderstand neben die Elektromagnetspulen bei jeder Versuchsreihe sehr nahe wieder die gleichen Feldstärken herzustellen. Die Intensität des magnetischen Feldes wurde in bekannter Weise durch Herausbewegen eines kleinen Inductors aus dem Felde und Vergleichung der dadurch inducirten elektromotorischen Kraft mit jener, welche ein Erdinductor gibt, nach absolutem Masse ermittelt. Bei kleiner Distanz d der Polflächen (etwa 0·1 Ctm.) und einem magnetisirenden Strome von etwa 8—9 Amp. ist das Feld an allen Stellen sehr nahe gleich stark; bei einer Distanz $d = 0{\cdot}4$ Ctm. ist es an den Rändern um etwa 1% stärker als in der Mitte zwischen den Flächen. Bei obiger Stromintensität war für $d = 1$ bis 2 Ctm. die Feldstärke M nahe verkehrt proportional der Distanz; bei sehr kleinem d (0·03 Ctm.) stieg dagegen M nur wenig an, wenn der magnetisirende Strom zwischen 9 und 13 Amp. variirte.

In der Tabelle I) sind ausser den Dimensionen (Länge λ Breite β, Dicke δ) der verwendeten Platten die elektrischen Leitungsfähigkeiten $\varkappa$ (in absolutem Masse) und die Temperaturcoëfficienten α des Widerstandes angegeben; die Platte aus reinem Wismuth[1] ist mit *Bi*, die Legirungen sind mit *L*I bis *L*IV bezeichnet. Das zu den Legirungen verwendete Zinn war käufliches, welches aber nur sehr wenig fremde Beimengungen enthielt.

Tabelle I.

	Wismuth	Zinn	λ	β	δ	$\varkappa$ (*cs*)	α
	Gewichtstheile						
Bi	100	—	4·8cm	2·2cm	0·093cm	$4{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$	−0·0012
*L*I	99·05	0·95	5·5	2·2	0·088	2·46	+0·0016
*L*II	98·54	1·46	5·0	2·2	0·115	2·71	+0·0018
*L*III	93·86	6·14	5·3	1·7	0·110	3·46	+0·0024
*L*IV	86·9	13·1	5·3	2·2	0·080	5·62	+0·0025

Es steigt also bei zunehmender Temperatur (zwischen 0 und 30°) der Widerstand bei sämmtlichen Legirungen; bei reinem Wismuth nimmt dagegen der Widerstand mit steigender Temperatur ab. Mit zunehmendem Zinngehalt wächst auch der Temperaturcoëfficient α. Die Leitungsfähigkeit nimmt bei Zusatz von wenig Zinn sehr stark ab, um dann wieder zu wachsen.[2]

Für die Platten wurden zuerst in gewöhnlicher Weise die Hall'schen Drehungsvermögen R für verschiedene Intensitäten des Magnetfeldes M ermittelt; desgleichen bestimmte man die im Magnetfelde auftretende Veränderung[3] des elektrischen Leitungswiderstandes $\frac{\Delta r}{r}$. Die kurzen Seiten der rechteckigen

[1] Das von Herrn Hüttenmeister F. Bischoff in grösster Reinheit hergestellte Metall wurde neuerlich durch gütige Vermittlung des Herrn Oberbergrathes Dr. Cl. Winkler erhalten.

[2] Man sehe die Resultate von Prof. Righi (Journ. de phys. 2 ser. III. p. 355. Beibl. 8. S. 858. 1884).

[3] Die hierbei gebrauchte Methode war ähnlich jener, welche in der Abhandlung „die Widerstandsveränderungen von Wismuth, Antimon und Tellur im magnetischen Felde“ beschrieben ist. S. Sitzb. 95, S. 714. 1887.

Platten waren bei diesen Versuchen an Kupferdrähte in ihrer ganzen Ausdehnung angelöthet; jede Platte besass zwei „Hall-Elektroden“ in den Mitten der Langseiten und ausserdem zwei „Widerstands-Elektroden“ auf der Längsmittellinie.

Um Temperaturveränderungen nach Thunlichkeit auszuschliessen, wurden die Platten in einen mit Wasser gefüllten Trog mit Glimmerwänden eingesenkt, der zwischen den Magnetpolen stand. Es fand sich

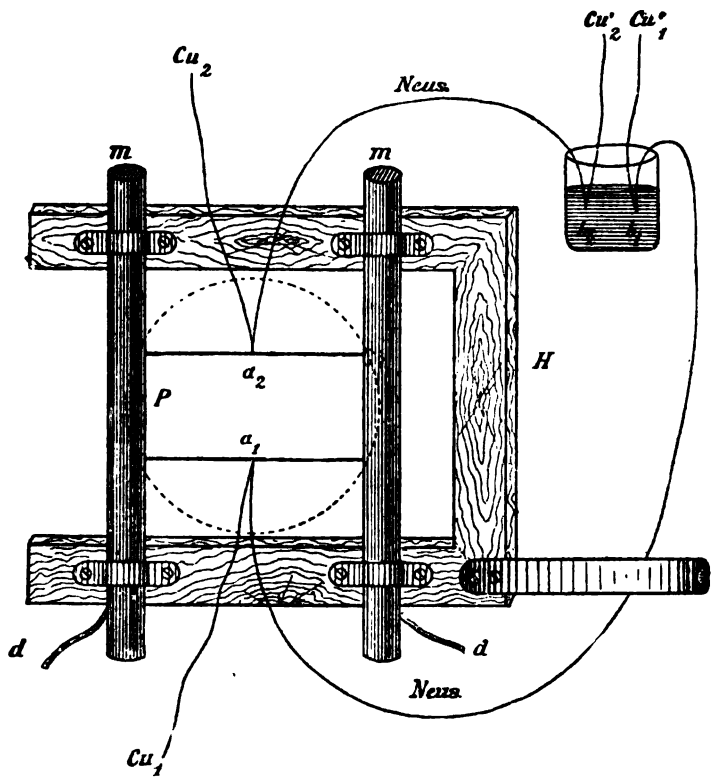
Tabelle II.

	$M(cgs)$	R	M	$\frac{\Delta r}{r}$ in Proc.
Bi;	1650	−10·27	1600	2·58
	2520	9·50	3160	7·87
	3640	8·72	5880	19·7
	6080	7·14	8410	30·8
	8170	6·12	10470	40·2
	9830	5·40	11200	43·6
	11100	4·95		
LI;	1920	−1·80	3870	2·18
	3560	1·19	8770	5·77
	6120	0·48	11500	7·45
	7630	0·18		
	9200	+0 047		
	11920	0·127		
LII;	2030	−0·68	3860	0·69
	3930	0·36	8670	2·27
	5920	0·085	11400	3·18
	7280	+0·073		
	8860	0·217		
	11490	0·377		
LIII;	3330	−0·047	3870	0·19
	6220	+0·015	8770	0·61
	8680	0·060	11500	0·87
	10070	0·078		
	11350	0·092		

	$M(cgs)$	R	M	$\frac{\Delta r}{r}$ in Proc.
LIV;	200	+ 0·02	3860	0·09
	1900	0·022	8670	0·32
	3560	0·028	11400	0·46
	9200	0·039		
	11920	0·044		

Um die thermomagnetischen Wirkungen, sowie die galvanomagnetischen Temperaturänderungen zu beobachten, wurden dieselben Platten in folgender Weise hergerichtet. An die kurzen

Fig. 1.



Seiten derselben sind Messingröhren *mm* (Fig. 1) von etwa 10 Ctm. Länge und 0·5 Ctm. Durchmesser gelöthet, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur fliessen kann, so dass in der Platte *P* ein gewisses Wärmegefälle hergestellt wird. An jede

Messingröhre ist ein Kupferdraht *d* gelöthet, um durch die Platte auch einen galvanischen Strom leiten zu können. Die Röhren sind an einem passend ausgeschnittenen Holzrahmen *H* befestigt und können mit diesem leicht zwischen die Flachpole des Elektromagnetes (in der Figur punktirt angedeutet) gebracht werden.

An die Mitten der langen Rechtecksseiten sind die Löthstellen a_1 und a_2 von zwei Thermoelementen Neusilber-Kupfer angelöthet; die anderen Löthstellen jedes Thermoelementes b_1 und b_2 befinden sich ausserhalb neben einander in einem Wasserbade. Verbindet man die Drähte Cu_1 und Cu_2 (s. Fig.) mit der Leitung zum Galvanometer, so beobachtet man, sobald die Platte von einem Wärmestrom durchflossen wird, einen galvanischen Strom, aus welchem die elektromotorische Kraft der transversalen thermomagnetischen Wirkung sich ergibt. Zur Beobachtung des longitudinalen thermomagnetischen Effectes wird die Galvanometerleitung einfach an die Röhren *mm* angelegt; zugleich erhält man bei dieser Anordnung die thermoelektrische Potentialdifferenz der Legirung gegen Kupfer.

Zur Messung der galvanomagnetischen Temperaturänderungen wird ein galvanischer Strom *J* durch die Platte geleitet, während resp. Cu_1 und Cu_1' oder Cu_2 und Cu_2' zum Galvanometer führen. Die Galvanometerbeobachtung gibt dann die Temperaturerhöhung oder Erniedrigung an, welche durch das magnetische Feld an einem der Plattenränder hervorgerufen wird.

Wie man sieht, erhält man also hier nur die Temperaturänderung eines Plattenrandes gegen die Temperatur der Umgebung; wird aber das Feld commutirt, so gibt die Galvanometerbeobachtung die Temperaturdifferenz des oberen und unteren Randes, welche der Erregung des Feldes *M* entspricht. Bei der eben beschriebenen Einrichtung können Hall'sche Ströme in der Galvanometerleitung nicht auftreten.

Bei Beobachtung der transversalen thermomagnetischen Ströme und bei Messung der Hall'schen Wirkung wurde ebenfalls stets der den Elektromagnet erregende Strom commutirt; dagegen konnte der longitudinale thermomagnetische Effect und die Widerstandsänderung natürlich nur bei abwechselnder Schliessung und Öffnung des magnetisirenden Stromes gemessen werden.

Den im Folgenden angegebenen Zahlen liegt stets das absolute *cm-gr-sec*-Mass, sowie der Centesimalgrad als Einheit der Temperaturdifferenz zu Grunde.

Die Tabelle III) enthält die direct beobachteten elektromotorischen Kräfte q und l der transversalen und longitudinalen thermomagnetischen Wirkung; t_1 und t_2 bedeuten die Temperaturen des bei den Versuchen durch die Röhren fliessenden Wassers; ausserdem ersieht man aus den Werthen θ die thermoelektrische Potentialdifferenz der betreffenden Legirung gegen Kupfer für 1° Cels. Temperaturdifferenz der Löthstellen (bei mittlerer Temperatur).

Tabelle III.

Bi;	$t_1 = 0{\cdot}9°$	$t_2 = 19{\cdot}2°$	$\theta = -6500\,(cgs)$
	$M\,(cgs)$	$q\,(cgs)$	$l\,(cgs)$
	2810	5070	1310
	4720	8450	3340
	9480	16040	14300
*L*I;	$t_1 = 0{\cdot}8$	$t_2 = 21{\cdot}0$	$\theta = +282$
	M	q	l
	2820	2970	7160
	4700	3940	14900
	9390	4610	31100
*L*II;	$t_1 = 0{\cdot}8$	$t_2 = 20{\cdot}0$	$\theta = +1950$
	M	q	l
	2800	2310	3660
	4680	3200	8250
	9400	3730	18000
*L*III;	$t_1 = 0{\cdot}8$	$t_2 = 19{\cdot}8$	$\theta = +3910$
	M	q	l
	2830	324	799
	4710	475	1840
	9440	595	4720

LIV; $t_1 = 0{\cdot}8$ $t_2 = 21{\cdot}0$ $\theta = +3390.$

	M	*q*	*l*
	2800	128	242
	4700	188	576
	9380	235	1670

Die Richtung der transversalen Kraft q war sowohl bei *Bi*, wie bei sämmtlichen Legirungen normal, d. h. man gelangt von der Eintrittsstelle des Wärmestromes zur Eintrittsstelle des thermomagnetischen Stromes in die Platte durch eine Bewegung entgegengesetzt dem Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme. Der durch den longitudinalen thermomagnetischen Effect hervorgerufene galvanische Strom floss stets in der Richtung des Wärmestromes in der Platte.

Weiters gibt Tabelle IV) die aus den elektromotorischen Kräften der Thermoelemente folgenden Temperaturdifferenzen Δ der Plattenränder in Cels.-Graden, welche auftreten, wenn das magnetische Feld M erregt wird; auch ist die Intensität des die Platte durchfliessenden Stromes J angegeben. Die aus den Messungen mit dem einen und anderen Thermoelement erhaltenen Resultate wichen mitunter beträchtlich (15—20%) von einander ab; indes kann dies wohl nicht auffallen, weil ja die Art und Weise, wie die Löthstellen a_1 und a_2 die Plattenränder berühren, auf die Messung der Temperaturdifferenz von wesentlichem Einfluss sein muss, was auch einige Versuche bestätigten. Es können aus diesem Grunde die absoluten Zahlenwerthe Δ mit erheblichen Fehlern behaftet sein, während die für ein und dieselbe Platte angeführten Werthe unter einander wohl vergleichbar sind. Die Platten waren bei diesen Versuchen allseitig dicht mit Watte umgeben.

Tabelle IV.

	$M(cgs)$	Δ Cels.°	$J(cgs)$
Bi;	2800	0·962	0·556
	4710	1·65	560
	9360	3·24	561

	$M(cgs)$	Δ Cels.°	$J(cgs)$
*L*I;	2780	1·40	0·663
	4670	1·93	655
	9310	2·46	655
*L*II;	2830	0·536	0·613
	4690	770	620
	9390	961	622
*L*III;	2800	0·208	0·668
	4670	326	669
	9330	442	659
*L*IV;	4700	0·050	0·688
	9350	073	685

Bei sämmtlichen Platten trat das Phänomen in der gleichen Weise auf; man gelangt von der Eintrittsstelle des Stromes J in die Platte zu demjenigen Rand, dessen Temperatur erhöht wird, durch eine Bewegung im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme.

Es muss noch erwähnt werden, dass sowohl bei den Bestimmungen von R und $\frac{\Delta r}{r}$, wie auch bei den Messungen von Δ stets jeder Versuch wiederholt wurde, nachdem die Richtung des Plattenstromes commutirt worden war, und dass die angeführten Resultate die Mittel aus diesen beiden (meist etwas verschiedenen) Werthen sind.

Bei Betrachtung der in den Tabellen II) — IV) zusammengestellten Ergebnisse überraschen zunächst die für R gefundenen Zahlenwerthe. Legirung I zeigt in schwächeren Feldern ein sehr geringes Drehungsvermögen, verglichen mit jenem des reinen Wismuths; mit wachsender Scheidekraft sinkt R schnell, um bei der Feldintensität $M = 9000$ entgegengesetztes Vorzeichen anzunehmen: das positive Drehungsvermögen, welches für $M = 12000$ gefunden wurde, erreicht an Grösse fast jenes des Antimons (+0·18). Ein analoges Verhalten zeigen die Legirungen II und III, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei II der Übergang von negativen Werthen R in positive schon bei einer Feldstärke M etwa 6800, bei III noch etwas früher eintritt. Das

positive Drehungsvermögen von II im Felde $M = 11500$ ist mehr als doppelt so gross, als jenes des Antimons. Legirung IV endlich zeigt selbst bei den schwächsten Feldintensitäten positive Werthe R; letzteres ist jedoch relativ sehr gering und steigt bei starkem Felde auf etwa das Doppelte an.

Bei Legirungen von Kupfer und Zink, von denen ersteres ein negatives, letzteres positives Drehungsvermögen besitzt, hatte Hall [1] gefunden, dass für dieselben der Werth von R stets näher jenem des Kupfers liegt, als nach der Zusammensetzung der Legirung zu erwarten wäre. Nach unseren Beobachtungen zeigen die Metalle Wismuth und Zinn, welche beide negative R besitzen, in der Legirung negatives oder positives Drehungsvermögen, je nach der Intensität des magnetischen Feldes und bei höherem Zinngehalt überhaupt nur positives R.

Unwillkürlich drängt sich bei diesem völlig abnormen Verhalten der Legirungen die Vermuthung auf, dass hier ein anderes Phänomen hinzugekommen sei, welches bei steigendem Zinngehalt der Legirung in den Vordergrund tritt, und welches eine der Hall'schen entgegengesetzte, transversale elektromotorische Kraft veranlasst.

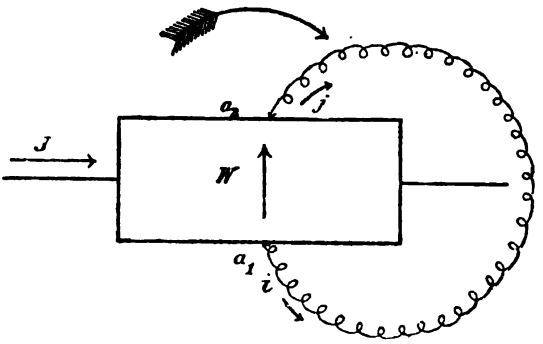
Da die Platten bei den Versuchen (Tab. II) sich in einem Wassertroge befanden, so ist eine grössere Temperaturverschiedenheit der einzelnen Theile der Platte und daher das Vorhandensein eines gewöhnlichen Wärmestromes in derselben wohl ausgeschlossen. Es erscheint jedoch die Annahme nicht unwahrscheinlich, ja fast nothwendig, dass die oben erwähnte Anomalie die Folge einer thermomagnetischen Wirkung des Magnetfeldes auf einen „galvanomagnetischen Wärmestrom“ sei; dieser würde die Platte senkrecht zur Richtung des Primärstromes durchfliessen, seine Entstehung aber nicht einer Temperaturverschiedenheit der einzelnen Plattentheile, sondern einer „thermomotorischen“ Wirkung des Magnetfeldes verdanken.[2]

[1] Hall, Phil. Mag. (5) 19, S. 419; Wied. Beibl. 9, S. 455, 1885.

[2] S. akad. Anzeiger 1887. Nr. XVI. In einer kreisförmigen Platte, welche radial von einem galvanischen Strom durchflossen ist, wird durch galvanomagnetische Wirkung die Wärme in concentrischen Kreisen herumgetrieben, ohne dass dabei in der Platte die geringste Temperaturverschiedenheit auftritt; solche würde erst, wenn man die Platte etwa in der Richtung eines Radius aufschneidet, an den Rändern des Schnittes erscheinen.

Um die Vorstellungen zu fixiren, sei die im Magnetfelde befindliche Platte in der Richtung des Pfeiles J (Fig. 2) von einem galvanischen Strome durchflossen; die Richtung der Ampère'schen Ströme des Magnetfeldes sei durch den gefiederten

Fig. 2.



Pfeil bezeichnet. Die Erfahrung lehrt dann, dass, wenn die Platte in der Luft steht, der obere Rand eine höhere, der untere eine niedrigere Temperatur als die Umgebung zeigen.

Wenn nun aber die Platte — wie bei obigen Versuchen — in einem die Wärme gut ableitenden Mittel sich befindet, so wird die durch den Magnetismus zum oberen Rand hingetriebene Wärme absorbirt, dagegen die vom unteren Rand fortbewegte ersetzt: es fliesst also durch die Platte in Folge der Wirkung des Magnets ein Wärmestrom in der Richtung des Pfeiles W. Unter der Annahme, dass auf diesen Wärmestrom, wie auf einen gewöhnlichen (durch Temperaturverschiedenheit verursachten) ein longitudinaler thermomagnetischer Effect ausgeübt werde, muss in einer die Punkte a_2 und a_1 der Ränder verbindenden Leitung ein galvanischer Strom auftreten, welcher — nach der früher angegebenen Regel — die Richtung des Pfeiles j hat: dieser Strom ist, wie man sieht, der Richtung des Hall'schen (Pfeil i) entgegengesetzt. Bei Commutirung von J sowohl, wie bei jener von M ändert auch der Wärmestrom W seine Richtung und daher sind wieder j und i einander entgegengesetzt gerichtet. Die elektromotorische Kraft, welche den Strom j veranlasst, wächst nun jedenfalls mit der Feldintensität in weit höherem Masse, als die elektromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung, weil diese

ungefähr der ersten, jene dagegen eher der dritten Potenz der Feldstärke entsprechend zunimmt.[1]

Im reinen Wismuth scheinen diese Wirkungen im Verhältniss zur Hall'schen nur gering zu sein; möglicherweise erklärt sich aber dadurch die Abnahme des R bei höheren Feldstärken. Diese Abnahme des R hat bekanntlich zur Folge, dass die elektromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung, gemessen durch $R.M$, bei höheren Scheidekräften geringer werden kann;[2] bei dem diesmal untersuchten reinen Wismuth war dagegen das Geringerwerden der Wirkung, selbst bei der grössten angewandten Feldstärke ($M = 14500$), nicht zu constatiren.

Übrigens bewährte sich, wie wir uns durch Versuche mit Legirung II überzeugten, der sogenannte Vertauschungssatz[3] der Primär- und Hall-Elektroden (Gleichbleiben der Wirkung) auch bei diesen das Phänomen bei hohen Feldstärken anomal zeigenden Platten. Ebenso schien zwischen der Intensität des Hall'schen Stromes und jener des Primärstromes stets Proportionalität stattzufinden.

Die eingangs erwähnte Vermuthung einer Beziehung zwischen dem Hall'schen Drehvermögen und dem thermoelektrischen Verhalten (vgl. θ, Tabelle III) wird durch die Versuchsergebnisse zwar nicht in der erwarteten Weise bestätigt, indess erscheint es immerhin bemerkenswerth, dass geringe Beimengungen von Zinn zu Wismuth, welche die thermoelektrische Stellung dieses Metalls in so ausserordentlichem Masse verändern, auch das Drehvermögen sehr stark beeinflussen. Zusatz von grösserer Menge Zinn verleiht in der That der Legirung ein positives Drehungsvermögen. Auf eine nähere Discussion dieses Punktes könnte wohl erst eingegangen werden, wenn die Frage nach dem Ursprung der thermoelektrischen Kräfte ihrer Lösung näher gebracht sein wird.

Zwischen der Grösse der transversalen, thermomagnetischen elektromotorischen Kraft und der bei derselben Feldstärke auftretenten galvanomagnetischen Temperaturdifferenz der Platten-

[1] Für reines Wismuth ist Δ dem M (bei gleichem J) ziemlich genau proportional; dies gilt nicht mehr für die Legirungen.

[2] Sitzungsber. Bd. 94, S. 592, 1886.

[3] l. c. S. 568.

ränder scheint eine nähere Beziehung vorhanden zu sein (S. Tab. III und IV).

Zur Vergleichung dieser beiden Phänomene soll die transversale elektromotorische Kraft auf die Einheit der die Platte per Secunde durchfliessenden Wärmemenge bezogen werden, d. h. es soll, wenn

$$W = k_i \frac{t_2 - t_1}{\lambda} \beta \delta$$

die Intensität des Wärmestromes ist (k_i = Wärmeleitungsvermögen der Platte), der Quotient

$$q_1 = \frac{q}{W}$$

berechnet werden; desgleichen werde die galvanomagnetische Temperaturdifferenz der Plattenränder auf die Einheit des die Platte durchfliessenden galvanischen Stromes bezogen, also

$$\Delta_1 = \frac{\Delta}{J}$$

gebildet. Der Quotient der auf dieselbe Stärke des magnetischen Feldes M bezogenen Grössen q_1 und Δ_1

$$\frac{q_1}{\Delta_1} = \frac{\lambda}{k_i \beta \delta} \frac{q J}{(t_2 - t_1)\Delta}$$

gibt also das Verhältniss der transversalen thermomagnetischen und galvanomagnetischen Wirkung, welche resp. der per Secunde die Platte durchströmenden Wärmemenge (1 gr. Cal.) und Elektricitätsmenge 1 (cm gr) entspricht. Wir haben nun noch die Annahme gemacht, dass das Wärmeleitungsvermögen k_i der elektrischen Leitungsfähigkeit $\varkappa$ proportional sei, weil Versuche, die erstere Grösse für die einzelnen Platten direct zu bestimmen, keine hinreichend sicheren Resultate ergeben haben.

Es wurde nämlich für jede Platte mittelst dreier an dieselbe äquidistant angelötheter Thermoelemente nach der bekannten Methode von Despretz das Verhältniss $\frac{k_a}{k_i}$ der Wärmeabgabsconstante zur Wärmeleitungsfähigkeit bestimmt; hierbei befand sich die Platte unter denselben Bedingungen wie bei den früheren Beobachtungen, also dicht mit Watte umgeben, zwischen den

Magnetpolen. Das Thermoelement, welches zur Bestimmung der Umgebungstemperatur diente, war in ein kleines, in den Eisenkern des Elektromagnets gebohrtes Loch eingeführt. Für die (gleichfalls mit Watte umgebene) Platte wurde dann k_a ermittelt, indem man durch dieselbe einen galvanischen Strom von der absoluten Intensität J leitete und den Temperaturüberschuss τ der Platte über jene der Umgebung beobachtete; ist w der absolute Widerstand der Platte, so hat man

$$k_a = \frac{2 \cdot 4\, J^2 w}{2(\beta+\delta)\lambda\tau} \cdot 10^{-8}.$$

Um zu vermeiden, dass die Platte hierbei durch Leitung an die Messingröhren Wärme abgebe oder von diesen empfange, wurde durch die letzteren ein Strom warmen Wassers geleitet, und J derart regulirt, dass ein Thermoelement, dessen eine Löthstelle an die Platte angeschmolzen war, dessen andere in das Wasser der Röhren tauchte, keine Temperaturdifferenz zeigte. Sobald dies erreicht war, wurde der Temperaturunterschied τ zwischen Platte und Umgebung bestimmt. Die für k_a erhaltenen Werthe sind für

Bi	$k_a = 0 \cdot 00051$
*L*I	41
*L*II	39
*L*III	41
*L*IV	40

welche Werthe sämmtlich grösser sind als die von H. Weber[1] für Neusilber (0·00030) und Eisen (0·00027) in Luft erhaltenen.[2]

Bei Ermittlung des Verhältnisses $\frac{k_a}{k_i}$ schienen nur die Versuche mit der reinen Wismuthplatte und den Legirungen I und III

[1] H. Weber, Pogg. Ann. Bd. CXLVI, S. 282. 1873.

[2] Es bestätigte sich, was bereits im akad. Anzeiger 1887, Nr. VIII, erwähnt wurde, dass k_a für die frei in der Luft stehende Platte sehr bedeutend kleiner ist, als für die zwischen die nahe gebrachten Polflächen gestellte und mit Watte allseitig umgebene. Dass bei früheren Versuchen (l. c.) die Abgabsconstante k_a viel grösser gefunden wurde, dürfte sich aus dem Umstande erklären, dass damals als Umgebungstemperatur jene der die Platte einhüllenden Watte genommen wurde; dadurch erschienen die Temperaturüberschüsse τ zu klein.

einigermassen sichere Werthe zu liefern; für die Legirungen II IV waren die Ergebnisse sehr schwankende. Es folgte für

Bi	$k_t = 0{\cdot}017$	$c = \frac{k_t}{\varkappa} = 3500$
*L*I	008	3200
*L*III	012	3500;

hiernach würde das für die reinen Metalle von verschiedenen Forschern aufgestellte Gesetz[1] auch für die beiden Legirungen (genähert) gelten: doch können wir diesen Satz nur mit grosser Reserve aussprechen. Die oben angegebene Wärmeleitungsfähigkeit für reines Wismuth ist in guter Übereinstimmung mit der von L. Lorenz[2] gefundenen; dagegen differirt unser Werth der elektrischen Leitungsfähigkeit bedeutend von dem seinigen.[3] Nimmt man daher vorläufig für alle Legirungen $c = 3500$ an, so erhält man die in Tabelle V) angeführten Quotienten $\frac{q_1}{\Delta_1}$.

Würde im Magnetfelde die thermische Leitungsfähigkeit eine analoge Veränderung erfahren, wie dies für die elektrische beobachtet wird, so würden die Werthe $\frac{q_1}{\Delta_1}$ in entsprechender Weise grösser werden; doch scheint die Änderung des thermischen Leitungsvermögens, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur gering zu sein.[4]

Tabelle V.

	M	$\frac{q_1}{\Delta_1}$
Bi;	2800	$223 \cdot 10^3$
	4710	219
	9420	212

[1] Wiedemann Elektr. I. S. 533 u. f. f.

[2] L. Lorenz, Wied. Ann. 13. S. 422 u. 598. 1881.

[3] Vergl. Sitzungsber. XCV., S. 724.

[4] Bei Versuchen, welche ich vor einiger Zeit anstellte, glaube ich in der That eine kleine Verminderung des Wärmeleitungsvermögens für Wismuth bemerkt zu haben. E.

Man sehe die jüngst (Juni 1887) erschienenen Mittheilungen von Righi (Atti della R. Acc. dei Lincei) und Leduc (C. R. Nr. 25).

(Anm. bei der Corr.)

	M	$\frac{q_1}{\Delta_1}$
*L*I;	2800	$223 \cdot 10^3$
	4690	212
	9350	195
*L*II;	2820	$287 \cdot 10^3$
	4690	279
	9400	262
*L*III;	2820	$128 \cdot 10^3$
	4690	120
	9380	109
*L*IV;	4700	$196 \cdot 10^3$
	9370	166

Die Quotienten $\frac{q_1}{\Delta_1}$ für je eine Platte bei verschiedenen Intensitäten des magnetischen Feldes haben in der That nahe gleiche Werthe, woraus zu schliessen ist, dass die beiden Phänomene in gleicher Weise von der Grösse M abhängen. Aber auch für die verschiedenen Platten weichen die Werthe obiger Quotienten (mit Ausnahme von *L* III) nicht allzusehr von einander ab. Besonders fällt die ziemlich gute Übereinstimmung der Werthe für das reine Wismuth und Legirung I (auch IV) auf; für Legirung II ist der Quotient allerdings sehr merklich grösser, während er für Legirung III viel kleiner ist; hier möge aber erinnert werden, dass die Breite der Platte III von jener der übrigen um fast $^1/_4$ verschieden war (1·7 gegen 2·2 Ctm.). Durch die in Tabelle V) angegebenen Zahlen scheint es einigermassen wahrscheinlich gemacht, dass zwischen den Phänomenen der transversalen, thermomagnetischen elektromotorischen Kraft und der galvanomagnetischen Temperaturdifferenz eine Reciprocität bestehe,[1] namentlich wenn man erwägt, welch' grosse Fehler bei der Messung der Temperaturdifferenzen unterlaufen können. Wie

[1] Vergl. hierüber die im akad. Anz. 1887, Nr. XVI enthaltene Mittheilung.

oben hervorgehoben wurde, ist bei Bildung der Quotienten $\frac{q_1}{\Delta_1}$ das Verhältniss $\frac{k_i}{\varkappa}$ für reines Wismuth und die Legirungen als gleich angenommen worden; auch ist bei Berechnung der durch die Platte fliessenden Wärmemenge die Wärmeabgabe an die Umgebung ganz unberücksichtigt geblieben.

In Betreff des longitudinalen thermomagnetischen Effectes ist zu bemerken, dass ein directer Zusammenhang mit einer der anderen bisher behandelten Erscheinungen, welche durch den Magnetismus in den Platten hervorgerufen werden, nicht deutlich ersichtlich ist; auch scheint keine Beziehung zu dem thermoelektrischen Verhalten der Legirungen stattzufinden. Der longitudinalen thermomagnetischen Wirkung entspricht, wie Einer von uns gefunden hat, ebenfalls eine galvanomagnetische Temperaturdifferenz; es entsteht nämlich im Magnetfelde, wenn ein galvanischer Strom eine Platte aus reinem Wismuth oder einer Wismuth-Zinn-Legirung durchfliesst, auch in Richtung desselben ein Temperaturunterschied, und zwar wird bei Platten, welche den longitudinalen Effect in solchem Sinne zeigen, wie die oben untersuchten, dasjenige Ende der Platte, wo der Primärstrom austritt, wärmer, während das andere Plattenende sich abkühlt. Zwischen den beiden zuletzt genannten Phänomenen dürfte eine ähnliche Reciprocität bestehen, wie zwischen den thermomagnetischen und galvanomagnetischen Transversal-Effecten; doch konnten wir bisher noch keine genaueren Messungen hierüber anstellen.

Die kürzlich von Dr. Grimaldi[1] mit Wismuth angestellten Experimente bestätigen vollständig die von uns (Akad. Anz. 20. Mai 1886) zuerst über den longitudinalen thermomagnetischen Effect gemachten Mittheilungen und enthalten keine neuen Thatsachen. Grimaldi fasst den longitudinalen Effect als eine durch Änderung der thermoelektrischen Stellung des Wismuths im Magnetfelde hervorgerufene Erscheinung auf, was ebenfalls berechtigt ist, wie man auch die eben beschriebene Umkehrung als eine Art Peltier'sches Phänomen auffassen könnte.

[1] Grimaldi, Atti della R. Acc. dei Lincei; ser 4, vol. III, fasc. 3°, p. 134, 1887.

Die Widerstandsänderung, welche im Magnetfelde auftritt, ist um so geringer, je grösser der Zinngehalt der Legirung wird, ein Zusammenhang zwischen $\frac{\Delta r}{r}$ und R ist wohl nicht zu erkennen. Ein solcher scheint überhaupt zweifelhaft, wenn man die Resultate mit einander vergleicht, die kürzlich für die Widerstandszunahme und das Drehungsvermögen bei Wismuth, Antimon und Tellur sich ergaben.[1] So war z. B. bei der Feldintensität $M = 7660$ für die genannten drei Substanzen $\frac{\Delta r}{r}$, resp. 0·20, 0·006 und 0·0014, während die Drehungsvermögen R bei demselben Felde, resp. die Werthe: $-4 \cdot 7$, $+0 \cdot 18$ und $+790$ besassen. Ebensowenig ist zwischen den Werthen von $h = \varkappa MR$ oder h^2 und der Widerstandsänderung eine einfache Beziehung aufzufinden.[2]

Hingegen scheint die Widerstandsänderung eher den thermomagnetischen und galvanomagnetischen Transversaleffecten ungefähr parallel zu gehen. Es ist dies nicht allzusehr überraschend, wenn man bedenkt, dass wenigstens ein Theil dieser scheinbaren Zunahme des elektrischen Widerstandes — welche ja mit gleichem Recht als eine der Intensität des die Platten durchfliessenden Stromes proportionale elektromotorische Gegenkraft gedeutet werden kann — sich aus obigen beiden Phänomenen erklären lässt. Eine solche elektromotorische Gegenkraft tritt nämlich auf, wenn auf den galvanomagnetischen Wärmestrom W (Fig. 2) ein thermomagnetischer Transversaleffect ausgeübt wird; allerdings scheint nach den bisherigen Versuchen dieselbe nicht so stark zu sein, um das Phänomen der Widerstandsänderung im Magnetfelde beim Wismuth vollständig erklären zu können.

Vielleicht dürfte es mit der Zeit gelingen, das Hall'sche Phänomen auf thermomagnetische Ströme und galvanomagnetischen Wärmetransport zurückzuführen. Jedenfalls muss jede Theorie, welche die Hall'sche Wirkung erklären will, auch die eben genannten Effecte mit umfassen, weil ein inniger Zusammenhang dieser Phänomene ausser Zweifel steht; dieser Forderung wird durch die bisher aufgestellten Erklärungsweisen nicht genügt.

---

[1] Sitzungsber. XCV S. 714.

[2] Vergl. Goldhammer, Wied. Ann. 31. S. 370, 1887.

Es scheint, dass man durch die thermomagnetischen und durch die Erscheinungen des galvanomagnetischen Wärmetransportes zu der Annahme gedrängt wird, dass ein galvanischer Strom Wärme mit sich führe und umgekehrt ein Wärmestrom elektromotorische Kräfte ausübe, eine Hypothese, welche bekanntlich vor einiger Zeit von F. Kohlrausch[1] als Grundlage einer Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen aufgestellt worden ist.

Was die Auffassung des Hall'schen Phänomens als directe Wirkung des Magnetismus auf die bewegte Elektricität anbelangt, so möge zum Schluss noch ein diesbezüglicher Versuch angeführt werden. Der in einer Wismuthplatte erzeugte Hall'sche Strom wurde durch eine zweite Wismuthplatte als Primärstrom geleitet; jede der beiden Platten stand in dem homogenen Felde eines Elektromagnets, so dass jede unabhängig von der anderen der magnetischen Einwirkung unterworfen werden konnte. Der auftretende Hall'sche Strom zweiter Ordnung hatte die genau gleiche Intensität, wie in dem Falle, wo an Stelle des Hall'schen Stromes erster Ordnung ein gleichstarker Strom einer galvanischen Kette durch die zweite Platte geleitet wurde. Als man ferner die elektromotorische Kraft des Hall'schen Stromes erster Ordnung compensirte, so dass durch die zweite Platte kein galvanometrisch messbarer Strom hindurchfloss, liess sich auch kein Hall-Strom zweiter Ordnung beobachten.

Veranlassung zur Ausführung dieses Experimentes gab die Betrachtung in der Abhandlung Boltzmann's,[2] in welcher auseinandergesetzt wird, dass unter Zugrundelegung der W. Weber'schen Anschauung eines galvanischen Stromes das Hall'sche Phänomen nur dann erklärlich sei, wenn die beiden Elektricitäten mit ungleichen Geschwindigkeiten in der Platte strömen. Als Resultat der Wirkung des Magnetismus auf die beiden Elektricitäten erhielte man dann einen Hall'schen Strom, in welchem positive und negative Elektricität nach der gleichen Richtung,

[1] F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156, S. 601, 1875.

[2] Boltzmann, „Zur Theorie des von Hall entdeckten elektromagnetischen Phänomens," Sitzungsber. XCIV, S. 644, 1886. Vergl. auch H. A. Lorentz, Arch. Néerl. T. XIX, p. 123, 1884.

aber mit ungleichen Kräften getrieben würden. Falls diese Kräfte nun einen Strom veranlassen könnten, in welchem beide Elektricitäten nach derselben Richtung, jedoch in verschiedener Menge flössen, so wäre derselbe zwar in seiner Einwirkung auf die Galvanometernadel äquivalent einem gewöhnlichen (nach Weber's Anschauung), in welchem die eine Hälfte des Überschusses als positive Elektricität nach der einen Richtung, die andere Hälfte als negative Elektricität nach der entgegengesetzten Richtung fliessen würde; er müsste aber, wenn er, wie im obigen Versuch, einer nochmaligen Einwirkung des Magnetismus unterworfen würde, einen Hall-Strom von wesentlich grösserer Intensität liefern, als ein gewöhnlicher (gleich starker) galvanischer Strom.

In Folge einer ähnlichen Überlegung müsste ein Hall'scher Strom erster Ordnung, dessen elektromotorische Kraft compensirt wäre, so dass er galvanometrisch nicht wirkte, dennoch durch eine zweite, in einem Magnetfeld befindliche Platte geschickt, einen galvanometrisch nachweisbaren Hall-Strom zweiter Ordnung liefern. Aus dem negativen Resultate der Versuche folgt, dass, wenn man das Hall'sche Phänomen aus einer directen Wirkung des Magnetismus auf die strömende Elektricität erklären will, zu den oben gemachten Annahmen noch die hinzutreten muss, dass jedes Fliessen von Elektricität, wobei nicht gleiche Mengen positiver nach der einen, und negativer nach der anderen Richtung strömen, in metallischen Leitern überhaupt nicht zu Stande kommt.

Über den Glimmer als Dielektricum.

Von Dr. **Ignaz Klemenčič.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

Die Versuche, welche hier mitgetheilt werden, hatten die Beantwortung folgender Fragen zum Zwecke: 1. Welchen Werth besitzt die Dielektricitätsconstante des Glimmers, und 2. Eignet sich der Glimmer zur Anfertigung von brauchbaren Condensatoren? Die erste Frage hat bekanntlich mit Rücksicht auf Maxwell's elektromagnetische Lichttheorie eine gewisse theoretische Bedeutung; die zweite jedoch gewinnt ein vorwiegend praktisches Interesse, wenn man bedenkt, dass der Gebrauch von Condensatoren in physikalischen Laboratorien immer häufiger und das Bedürfniss nach verlässlichen und bequemen Exemplaren immer grösser wird. Für den Physiker gibt es eben viele Aufgaben, die sich mit Hilfe guter Condensatoren lösen lassen. Ich erinnere in dieser Beziehung nur an die Messung grosser Widerstände, oder umgekehrt an die Bestimmung kurzer Zeitdauern (eine Methode, welche in manchen Fällen viel bequemer ist als die bekannte Pouillet'sche), ferner an die durch Condensatorentladungen hervorgerufenen Oscillationen und an die von Sir W. Thomson und Colley angegebene Methode zur Auswerthung der Grösse „v".

Sollen nun Untersuchungen der erwähnten Art mit der nöthigen Genauigkeit ausfallen, so ist es nothwendig, dass man mit Condensatoren arbeitet, deren Capacität unter den verschiedensten Umständen immer gleich gefunden wird. Die Umstände, welche bei Capacitätsbestimmungen verändert werden können, sind folgende: Die Ladungsdauer, die Zeit, welche zwischen der

Ladung und Entladung vergeht, das ladende Potential und die Dauer der Entladung. Von allen bisher untersuchten Condensatoren zeigen nur diejenigen, bei denen die Luft das Dielektricum bildet, eine unter allen Umständen gleiche Capacität. Diese sind daher auch die einzigen, welche den Namen „Normalcondensator" verdienen. Man kann sich einen solchen Condensator aus Kesselblechplatten zusammenstellen, welche man durch Kammmasseplättchen von einander trennt. Es ist jedoch absolut erforderlich, einen solchen Condensator in einem sehr trockenen Raume aufzubewahren, indem man ihn etwa unter eine Glasglocke stellt und ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure dazusetzt. Misslich ist es, dass ein solcher Condensator nicht leicht von einer Stelle zur anderen transportirt werden kann und dass man damit überhaupt nur kleine Capacitäten erreicht. Desswegen verzichtet man oft auf die Vortheile, welche ein Luftcondensator besitzt, um andere zu erlangen, welche von Condensatoren mit festen Dielektricis geboten werden. In dieser Hinsicht scheint mir der Glimmer in erster Linie in Betracht zu kommen, und ich werde mir später erlauben, einen Vergleich zwischen dem hier untersuchten Glimmercondensator und den bisher geprüften sogenannten Normalcondensatoren anzustellen. Vorerst stelle ich hier die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchung zusammen:

1. Die Dielektricitätsconstante der hier untersuchten Glimmersorte wurde gleich 6·64 gefunden.

2. Die Capacität eines Glimmercondensators erwies sich unabhängig von der Grösse des ladenden Potentials; sie änderte sich jedoch um 1·8%, wenn man die Ladungsdauer von 0·002 auf 1200 Sec. wachsen liess und je nach 0·007 Sec. entlud.

3. Der Glimmer besitzt eine ausgezeichnete Isolationsfähigkeit; sein Widerstand ist wahrscheinlich 6×10^{21} grösser als der des Quecksilbers, was übrigens nur eine untere Grenze ist.

4. Glimmercondensatoren zeigen jedoch diese soeben erwähnten guten Eigenschaften nur solange sie vollkommen trocken gehalten werden.

Über die Brauchbarkeit des Glimmers zu Condensatorzwecken habe ich in der Literatur nur wenige Andeutungen

gefunden. Fleeming Jenkin[1] beobachtete bei einem Glimmercondensator für dasselbe ladende Potential einen Ausschlag von 156 Scth. bei kurzer Ladungsdauer und 166 Scth. bei einer Ladungsdauer von fünf und mehr Secunden. Colley[2] prüfte mehrere Glimmercondensatoren von Elliot. Die zwei besten darunter zeigten eine scheinbare Capacitätszunahme um etwa 10% beim Laden bis zur Sättigung. Diese Resultate weichen von den oben angeführten beträchtlich ab. Meinen Angaben jedoch geradezu widersprechend sind jene von F. Kägi,[3] der sich mit der Untersuchung des Glimmers als Condensatormedium in ausführlicher Weise beschäftigt hat. Ich werde mir am Schlusse erlauben, über seine Beobachtungen einige Bemerkungen zu machen.

Es lässt sich nicht leugnen, dass sich ein Theil der Unterschiede in den Resultaten durch die Verschiedenheit der Glimmersorten erklären lässt; der hauptsächlichste Grund der Nichtübereinstimmung der früheren Beobachtungen mit den meinigen liegt jedoch sicherlich darin, dass die untersuchten Condensatoren nicht gründlich ausgetrocknet waren.

Der Werth der Dielektricitätsconstante und folglich die Capacität eines Condensators wird jedenfalls auch von der Temperatur beeinflusst. Untersuchungen darüber habe ich hier nicht angestellt, da solche einen grösseren Aufwand von Hilfsmitteln erfordern; ich hoffe jedoch bald in der Lage zu sein, solche Beobachtungen anzustellen und dieselben auch auf andere feste Dielektrica auszudehnen.

Bestimmung der Dielektricitätsconstante.

Die Glimmerplatten, welche zu diesen Bestimmungen dienten, wurden von Max Rafael in Breslau bezogen. Sie sollten, der Bestellung gemäss, von der gleichen Qualität sein wie die Platten, aus welchen der unten beschriebene Condensator verfertigt ist und welche von der erwähnten Firma schon

[1] Diese Angabe ist einer Abhandlung von Schneebeli („Über Condensatoren im Allgemeinen und specielle Beschreibung des Normalcondensators des eidgenössischen Polytechnicums". Züricher Vierteljahrschrift, Bd. 26, S. 175) entnommen.

[2] Wied. Ann. Bd. 28, S. 12.

[3] Untersuchungen über das Verhalten des Glimmers als Condensatormedium. Inaugural-Diss. Zürich, Schiller u. Cie., 1882.

im Jahre 1885 geliefert wurden. Es wurden zwei Platten untersucht. Sie hatten beide die gleiche Fläche von 20×20 □Ctm., waren jedoch ungleich dick. Als die dickere der Platten auf eine Quecksilberoberfläche gelegt wurde, zeigten sich an drei Stellen von ganz geringer Ausdehnung Unregelmässigkeiten, welche wie Luftblasen aussahen, die sich aber im Innern des Glimmers befanden. Sonst waren keine Fehler zu bemerken.

Die Dicke der Platten wurde mit dem Sphärometer gemessen. Zu diesem Zwecke wurde das Glimmerblatt auf eine horizontale Glasplatte und diese letztere auf den verstellbaren Tisch eines kleinen Stativs gestellt. Dieses wurde hierauf so hoch gehoben, dass die Glimmerplatte in die Höhe des Messtischchens des Sphärometers zu liegen kam. Beim Messen wurde sodann dieselbe von der Seite zwischen den Stift und das Tischchen des Sphärometers geschoben. Ein kleines, am Ende der Sphärometerlibelle befestigtes Bleistück bewirkte, dass der Stift mit mässigem Druck am Glimmer auflag, wodurch Fehler vermieden werden sollten, die etwa durch die Steifheit und geringe Unebenheit des Glimmers entstehen konnten; ein wirkliches Zusammendrücken des Glimmers war natürlich nicht zu befürchten. Auf diese Weise wurde die Dicke jeder Platte an acht verschiedenen Stellen gemessen, welche nahezu auf einem Kreise lagen, dessen Durchmesser 10 Ctm. betrug und dessen Mittelpunkt mit der Mitte der Platte zusammenfiel. Ich führe in Tab. I die bei den einzelnen Messungen erhaltenen Werthe an, um damit eine Einsicht in die Genauigkeit derselben zu gewähren. Unter n ist die der Dicke entsprechende Zahl von Trommeltheilstrichen eingetragen. Ein Trommeltheilstrich ist gleich 0·0001995 Ctm. (S. S. 811.)

Von den acht Bestimmungen jeder Rubrik entsprechen die oberen solchen Punkten des erwähnten Kreises, welche sich auf den Diagonalen der Platten befinden und die unteren den zwischen diesen liegenden Stellen. Die Übereinstimmung der einzelnen Zahlen ist bei der dünneren Platte grösser als bei der dickeren, was auf einen Einfluss der Steifigkeit und Unebenheit des Glimmers schliessen lässt; ein Fehler von 1 bis 2% ist daher nicht ausgeschlossen.

Diese Platten wurden nun zur Anfertigung eines Condensators verwendet, bei dem das Dielektricum lediglich aus Glimmer

Tab. I.

Platte 1.		Platte 2.	
n	Mittel n	n	Mittel n
25·8		55·7	
25·4	25·5	54·7	54·6
25·7		54·3	
25·1	25·4	53·6	54·3
25·8		53·6	
25·3	25·4	54·4	54·1
25·3		54·4	
25·1		53·9	

Dicke der Platte 1 = 0·00508 Ctm.
„ „ „ 2 = 0·0108 „

von bekannter Dicke bestand. Der einen Belegung diente als Grundlage eine quadratische Eisenplatte von 18 Ctm. Seite und 1 Ctm. Dicke. Sie war auf der einen eben gehobelten Fläche galvanisch verkupfert und amalgamirt. Dieselbe wurde nach entsprechender Reinigung und Trocknung auf einem Stativ horizontal gestellt, und zwar lag die amalgamirte Seite nach aufwärts. Eine geringe Menge daraufgegossenen Quecksilbers breitete sich über die ganze Platte aus und bildete eine schmiegsame und dabei doch feste Unterlage, über welche die Glimmerplatte von der Seite geschoben werden konnte; diese adhärirte fest am Quecksilber und schob den an der Oberfläche befindlichen Schmutz vor sich hin, so, dass sich unter der Glimmerplatte eine prächtig spiegelnde Fläche bildete. Etwaige Luftblasen, welche zwischen dem Glimmer und Quecksilber haften blieben, konnten leicht bemerkt und durch Zurück- und abermaliges Vorschieben des Glimmers entfernt werden. Die zweite Belegung bildete ich ebenfalls aus Quecksilber auf folgende Art: Eine Eisenschiene, etwa 0·5 Mm. dick und 1 Ctm. hoch, wurde kreisförmig gebogen und die beiden zusammenstossenden Enden vernietet. Eine Ausmessung des Kreisdurchmessers nach verschiedenen Richtungen ergab ziemlich übereinstimmende Werthe, deren Mittel 16·98 Ctm.[1] mit dem aus dem Umfange bestimmten Werthe 17·01 ebenfalls

[1] Der Durchmesser bezieht sich dabei auf den äusseren Umfang.

gut harmonirte. Auch die Nietstelle war dem Kreise gut eingefügt. Diese kreisförmig gebogene Lamelle wurde an einer Basis versteift, damit sie gegen Deformationen geschützt war und auf der gegenüberliegenden mittelst einer Richtplatte eben geschliffen. Diese Vorrichtung, ich will sie kurz Hohlcylinder nennen, auf die Glimmerplatte gelegt, so dass die Mitten ungefähr coincidirten, diente als Begrenzung für die zweite Quecksilberbelegung. Zwei kleine, an gegenüberliegenden Stellen des Hohlcylinders angebrachte Gewichte belasteten ihn so weit, dass er an allen Stellen dicht am Glimmer auflag. Die Eisenplatte wurde zur Erde abgeleitet, zu dem Quecksilber der zweiten Belegung aber ein Zuleitungsdraht von oben heruntergeführt.

Durch Vergleich dieses Condensators mit einem Luftcondensator von bekannter Capacität konnte die Dielektricitätsconstante des Glimmers bestimmt werden, nachdem ja die Grösse der belegten Glimmerfläche und die Dicke des Dielektricums bekannt waren. Zur Berechnung bediente ich mich der Formel

$$C = \frac{FD}{4\pi\delta}$$

wo C die Capacität, F die belegte Fläche, δ den Abstand der Belegungen und D die Dielektricitätsconstante bedeutet.

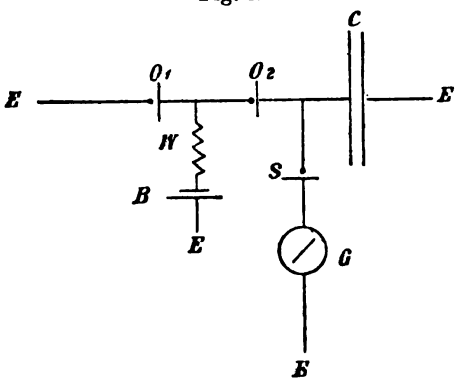
Die Messungen wurden mit einem Thomson-Galvanometer von Carpentier[1] ausgeführt, dessen astatisches Nadelsystem eine Schwingungsdauer von 12 Sec. hatte. Zum Vergleich benützte ich den Luftcondensator, der in einer früheren Abhandlung[2] mit A bezeichnet wurde. Er hat eine Capacität von 14400 Ctm. Der Vergleich geschah in der bekannten Weise durch Beobachtung der Entladungsablenkungen. Da beim Glimmer sowie nahezu bei allen festen Dielektricis Rückstandsbildungen auftreten und die Bestimmung der Dielektricitätsconstante beeinflussen, so handelt es sich darum, eine Versuchsanordnung zu treffen, bei welcher dieser Einfluss möglichst gering ist. Dies lässt sich natürlich nur dadurch erreichen, dass man die Ladungsdauer t_1 und die Zeit zwischen dem Aufhören der Ladung und

[1] Die Benützung dieses feinen Instruments verdanke ich der Güte meines Freundes und Collegen Herrn Dr. Fr. Streintz.

[2] Sitzungsber. d. k. Akad., Bd. 91 und 93.

dem Beginne der Entladung t_2 möglichst kurz nimmt. Man kann das wenigstens innerhalb gewisser Grenzen mit dem von R. Hiecke[1] verfertigten und in diesen Sitzungsberichten beschriebenen Apparate ausführen. Ich bezeichne mit O_1 und O_2 (Fig. 1)

Fig. 1.



die beiden Öffnungscontacte der erwähnten Vorrichtung. Diese Contacte sind vorher geschlossen und werden durch das fallende Gewicht geöffnet. Bei S machte ich noch einen Contact, der vorher offen, erst durch das Gewicht unmittelbar nach dem Öffnen von O_2 geschlossen wird. t_1 ist also die Zeit, welche zwischen dem Öffnen von O_1 und O_2 und t_2 die Zeit, welche zwischen dem Öffnen von O_2 und dem Schliessen von S vergeht. t_1 konnte aus der Stellung der Schraube und dem bekannten Zeitwerthe einer Trommelumdrehung gerechnet werden; t_2 wurde in der üblichen Weise bestimmt. In G war das Galvanometer, in B die Batterie und in C der Condensator angebracht. W stellt einen Widerstand aus bifilar gewickeltem Neusilberdraht von 50 Ohm. dar. Es sei bemerkt, dass durch das fallende Gewicht zuerst O_1 und dann O_2 geöffnet wurde. E bedeutet die Ableitung zur Erde.

In den nachfolgenden Tabellen ist unter N die Anzahl der ladenden Daniell'schen Elemente eingetragen. Die Bezeichnung in der Rubrik „*Pol*“ ist leicht zu verstehen. Es wurde immer eine längere Reihe von Beobachtungen bei ein und demselben ladenden Pol gemacht und schliesslich die Pole gewechselt, um zu sehen, ob sich nicht etwa das Resultat änderte, was mit Rück-

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. Bd. 96.

sicht auf die Rückstandsbildungen gerade nicht unmöglich gewesen wäre. Es stellte sich jedoch kein Unterschied in D heraus. Ebenso ergaben die Beobachtungen für das gleiche t_1 auch bei verschiedenem ladenden Potential dasselbe D. Unter α und β sind die Ablenkungen, welche den Entladungen des Glimmer- und Luftcondensators entsprechen, eingetragen. C gibt die Capacität des Glimmercondensators an. ϑ bezeichnet die Zimmertemperatur. Die in Tab. III und V angeführten Beobachtungen wurden gemacht, um zu sehen, welchen Einfluss die Dauer der Ladung auf den Werth von D ausübt. Dabei war $t_1 = 20$ Sec.

Glimmerplatte 1.

Tab. II.

$t_1 = 0{\cdot}00026$ S $t_2 = 0{\cdot}007$ S $\vartheta = 14°$

Pol	*N*	α	β	*C*	*D*
Z	1	53·6	32·8	23530	6·62
„	2	109·8	66·2	23890	6·72
„	4	215·3	131·0	23660	6·66
„	6	321·0	194·7	23760	6·68
„	1	54·2	32·9	23710	6·67
K	1	54·1	32·9	23670	6·66

Tab. III.

$t_1 = 20$ S $t_2 = 0{\cdot}007$ S $\vartheta = 14°$

Pol	*N*	α	β	*C*	*D*
Z	1	55·8	32·8	24490	6·89
„	6	334·0	195·3	24620	6·94

Glimmerplatte 2.

Tab. IV.

$t_1 = 0{\cdot}00026$ S $t_2 = 0{\cdot}007$ S $\vartheta = 14°3$

Pol	*N*	α	β	*C*	*D*
Z	1	24·6	32·5	10900	6·54
„	2	49·1	65·6	10790	6·48
„	4	97·1	130·0	10760	6·46
„	6	145·0	194·5	10740	6·45
„	1	24·5	32·8	10760	6·46
K	1	24·4	32·7	10740	6·45

Tab. V.

$t_1 = 20$ S $t_2 = 0{\cdot}007$ S $\vartheta = 14°3$

Pol	*N*	α	β	*C*	*D*
Z	1	26·7	33·0	11650	6·99
„	6	158·9	196·1	11660	7·00

Um diese Ladungsdauer herzustellen und die Entladung nach 0·007 S eintreten zu lassen, wurde O_1 offen gehalten, O_2 zu einer bestimmten Zeit geschlossen und 20 Sec. hierauf das Gewicht fallen gelassen.

Die Verlängerung der Ladungsdauer hat eine scheinbare Vergrösserung der Dielektricitätsconstante zur Folge, und zwar stieg der Werth der letzteren unter den angeführten Umständen bei der dünneren um 3·6% und bei der dickeren um 8%. Das scheinbare Anwachsen von *D* steht nahezu im umgekehrten Verhältnisse mit der Dicke der Glimmerplatten. Ich werde später noch auf diese Erscheinung zurückkommen. Die Grösse dieser Capacitätsvermehrung hängt jedenfalls auch mit der Dauer der Verbindung des Condensators mit dem Galvanometer zusammen. In diesem Falle war dieselbe mindestens grösser als die halbe Schwingungsdauer der Nadel. Es würde sich jedoch empfehlen, diese Verbindung nur für einen kurzen, aber in allen Fällen gleichen Moment, welcher gerade zum vollen Abflusse der disponiblen Ladung hinreicht, herzustellen.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war der Hohlcylinder an seinem, am Glimmer aufliegenden Theile nicht amalgamirt. Da das Quecksilber das Eisen nicht benetzt, so füllte es den Winkel im Innern des Hohlcylinders, wo Glimmer und Eisenring zusammenstiessen, nicht ganz aus, und das konnte einen kleinen Fehler zur Folge haben. Es wurde daher der Hohlcylinder galvanisch verkupfert und amalgamirt und hierauf noch eine Bestimmung von *D* mit der dickeren Platte ausgeführt. Zwei Messungen ergaben bei

$$N = 5 \; D.\,E. \quad t_1 = 0{\cdot}00026, \; t_2 = 0{\cdot}007, \; \vartheta = 16°1$$

$$D = 6{\cdot}56 \text{ und } 6{\cdot}54$$

Für D fällt also der Werth diesmal etwas grösser aus. Sieht man von einem Einflusse der Temperatur ab, so sind die früher angegebenen Werthe um etwa 1% zu erhöhen. Im Anschlusse an die letzten zwei Messungen machte ich auch einige Bestimmungen mit dem Stimmgabelinterruptor, mit der speciellen Absicht, zu untersuchen, ob sich D nicht ändert, wenn der Condensator längere Zeit hindurch den rasch aufeinander folgenden Ladungen und Entladungen ausgesetzt bleibt. Zu den Beobachtungen wurde ein Galvanometer nach Wiedemann verwendet. Die Stimmgabel machte 64 einfache Schwingungen in der Secunde. Es war daher t_1 etwa $= 0{\cdot}014$ und $t_2 = 0{\cdot}002$ Sec. Als ladende Batterie wurde 2 $D.E$ benützt. Tab. VI gibt die Resultate. T ist in Minuten angegeben und von der ersten Bestimmung an gezählt, welche gleich nach Erregung des Interruptors gemacht wurde.

Tab. VI.

T Min.	D	$\vartheta = 15°9$
0	6·54	
20	6·53	
49	6·55	Mittel $= 65{\cdot}4$
83	6·53	
128	6·53	

Wie zu ersehen, ist D vollkommen constant geblieben. Aus Allem ergibt sich daher für die

Glimmerplatte 1, $D = 6{\cdot}74$
„ 2, „ $= 6{\cdot}54$

Der Unterschied beträgt 3% und erklärt sich theils durch die Fehler in der Dickenbestimmung, theils durch die schon erwähnten Unregelmässigkeiten der Platte 2. Nehmen wir das Mittel aus beiden Bestimmungen, so ergibt sich

$$D = 6{\cdot}64$$

als der Werth der Dielektricitätsconstante der untersuchten Glimmersorte. Die aus der Maxwell'schen elektromagnetischen Lichttheorie folgende Relation zwischen D und dem Brechungsexponenten findet sich hier nicht bestätigt, denn dieser wurde

für Glimmer[1] ungefähr $= 1 \cdot 6$ gefunden. Dabei darf man freilich nicht vergessen, dass wir in den Dispersionsformeln noch kein sicheres Mittel haben, um den richtigen Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen zu berechnen. Eine Thatsache, welche bekanntlich schon oft hervorgehoben wurde.

Noch will ich kurz eines Versuches erwähnen, welcher mit Rücksicht auf den Einwand gemacht wurde, dass bei dicht anliegenden Belegungen die Elektricität auf das Dielektricum übergeht und auf diese Weise eine richtige Bestimmung vereitelt. Es war von Interesse zu constatiren, dass der hohe Werth der Dielektricitätsconstante nicht auf die erwähnte Ursache zurückzuführen ist. Zu diesem Zwecke wurden einige Beobachtungen mit einem Condensator nach Kohlrausch gemacht, und zwar wurde die Capacität desselben bei gleichbleibender Plattendistanz mit und ohne dazwischen gelegte Glimmerplatte bestimmt, resp. die Entladungsablenkungen am Galvanometer beobachtet. Als ladende Batterie wurden 20 Clark'sche Elemente verwendet. Es wurde natürlich der Stimmgabelinterruptor benützt.

Bezeichnet α die Differenz der Ausschläge, welche man mit und ohne Glimmer zwischen den Platten erhält, ferner A die Galvanometerablenkung bei dazwischen gelegter Glimmerplatte von der Dicke δ und d den Abstand der Condensatorplatten, so ist

$$D = \frac{1}{1 - \frac{\alpha d}{A\delta}}$$

In einem bestimmten Falle wurde gefunden: $\alpha = 33 \cdot 7$, $A = 203 \cdot 2$, $d = 0 \cdot 0575$ Ctm., $\delta = 0 \cdot 01084$. Daraus folgt $D = 8 \cdot 4$. Eine andere Messung ergab $D = 7 \cdot 4$. Eine genaue Bestimmung auf diese Weise ist nicht ausführbar, wie das schon aus der Formel ersichtlich ist. Ein Fehler von 1% in der Bestimmung irgend eines Gliedes im zweiten Theile des Nenners bedingt einen Fehler von 7—8% im Werthe von D. Der hauptsächlichste Fehler liegt hier in der Auswerthung von d. Soviel geht jedoch aus diesen Versuchen hervor, dass der aus den früheren Beobachtungen abgeleitete hohe Werth der

[1] Landolt und Börnstein. Physikalisch-chemische Tab. S. 219.

Dielektricitätsconstante nicht auf die Berührung zwischen Dielektricum und Belegung zurückzuführen ist.

Versuche mit einem Glimmercondensator von 0·15 Mf.

Dieser Condensator ist aus 19 quadratischen Glimmerplatten von je 15 Ctm. Seite gebildet. Die Staniolbelegung reicht nahezu bis an den Rand der Glimmerplatten; das unterste Blatt der Belegung liegt auf einer Metallplatte und das oberste wird von einer solchen bedeckt. Das Ganze ist in ein Gehäuse von Kammasse eingeschlossen. Durch den Deckel desselben wird die obere Metallplatte durch Vermittlung von federnden Spiralen sanft niedergedrückt. Der Deckel selbst hat eine Führung durch vier Schraubenspindeln, die in den vier Ecken der Bodenplatte befestigt und ebenfalls mit federnden Spiralen umgeben sind, gegen welche der Deckel mittels vier Muttern gepresst werden kann.

Die Erfahrung, welche ich mit Kammasse, Glas, Seide u. s. w. machte, liess es mir räthlich erscheinen, den Condensator vor Allem gründlich auszutrocknen. Er wurde daher auf einen Holztisch gestellt, ein Gefäss mit Schwefelsäure dazu gesetzt und darüber ein Glassturz gestülpt. Der Tisch hatte eine kreisförmige Rinne, in welche die Basis des Glassturzes gerade hineinpasste. Diese Rinne wurde mit Quecksilber ausgefüllt und auf diese Weise die äussere Luft von der inneren abgesperrt. Nach einem Monat hierauf wurde erst mit den Versuchen begonnen.

Um die Brauchbarkeit des Glimmercondensators zu prüfen, habe ich bei verschiedenen t_1 und t_2 die Capacität desselben mit der eines Luftcondensators von 0·043 Mf. verglichen. Dabei bediente ich mich des schon früher benützten Apparates von Hiecke. Die kleinste Ladungsdauer t_1 habe ich $= 0{\cdot}002$ Sec. gewählt; sie genügt zur vollen Ladung des Condensators durch den Widerstand von 918 Ohm, bestehend aus einem bifilar gewickelten Neusilberdraht. Die Zeit $t_1 = 0{\cdot}3$ Sec. wurde ebenfalls mittels einer Vorrichtung am Fallapparate hergestellt. t_2 bedeutet wie früher die Zeit, welche zwischen dem Aufhören der Ladung und dem Beginne der Entladung vergeht.

Tab. VII gibt die Resultate, welche bei einer ladenden Batterie von 12 kleinen Buns. El. unter Anwendung eines Meyer-

steins'schen Galvanometers (Schwgd. 10·4 Sec.); Tab. VIII jene, welche mit 1 *D.E* als ladende Batterie und dem Thomson-Galvanometer (Schwgd. diesmal 10 Sec.) erhalten wurden.

Tab. VII.

t_1 Sec.	t_2 Sec.	
	0·007	2
	V	
0·002	3·494	3·478
0·3	3·501	3·486
60	3·532	3·530
1200	3·538	3·532

Tab. VIII.

t_1 Sec.	t_2 Sec.		
	0·007	2	60
	V		
0·002	3·572	3·543	3·461
0·3	3·600	3·577	3·495
60	3·620	3·611	3·575
1200	3·637	—	3·584

Die Zahlen *V*, welche das Verhältniss zwischen der Capacität des Glimmer- und der des Luftcondensators angeben, sind nur in derselben Tabelle unmittelbar mit einander vergleichbar. Sie sind in Tab. VIII etwas grösser als in Tab. VII, weil bei einer Gelegenheit die Capacität des Glimmercondensators durch Anziehen der Schraubenmuttern am Deckel ein wenig vergrössert wurde.

Die Werthe von *V* für $t_1 = 1200$, $t_2 = 0{\cdot}007$ Sec. und $t_1 = 0{\cdot}002$, $t_2 = 60$ Sec. liegen am weitesten auseinander. Ihr Unterschied beträgt ungefähr 6%. Eine so weite Abänderung der Versuchsbedingungen wird jedoch in der Praxis selten vorkommen. Schliessen wir also die beiden Falle $t_1 = 0{\cdot}002$, $0{\cdot}3$

und $t_2 = 60$ Sec. aus, so besteht noch immer eine grose Wahrscheinlichkeit, dass sich alle in der Praxis vorkommenden Capacitätsbestimmungen innerhalb der obigen Grenzen bewegen werden und der Unterschied in diesen Bestimmungen wird selbst in den extremsten Fällen 2% nicht übersteigen. Nimmt man die für ein mittleres t_1 und t_2 gefundene Capacität als richtig an, so wird man bei Messungen im ungünstigsten Falle einen Fehler von etwas ober 1% machen. Ich glaube kaum hinzufügen zu müssen, dass für wenig verschiedene t_1 und t_2 die Capacität immer auf mehr als 0·2% gleich gefunden wird.

Im Anschlusse an Tab. VIII habe ich auch einen Vergleich mit Hilfe des Stimmgabelinterruptors bei $^1/_5$ $D.E$ als ladendes Potential gemacht. Es wurde

$$V = 3 \cdot 590$$

bestimmt. Ein Werth, der mit den Bestimmungen der Tab. VIII sehr gut harmonirt. Bezüglich des Einflusses des ladenden Potentials auf den Werth der Capacität brauche ich wohl nur auf die bei der Bestimmung der Dielektricitätsconstante gewonnenen Resultate hinzuweisen.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, die Leistung dieses Condensators mit denen anderer zu vergleichen, über welche Messungen vorliegen. Dieser Vergleich kann freilich nicht besonders genau ausfallen, da ja t_1 und t_2 bisher nie innerhalb so weiter Grenzen geändert wurde wie im vorliegenden Falle.

Ausführliche Messungen über Condensatoren sind von H. Schneebeli (l. c.) ausgeführt worden. Er untersuchte Condensatoren von verschiedenem Material, aber keiner erfüllte die Bedingungen, die man an einen guten Condensator zu stellen berechtigt ist. Er griff deshalb zu Hartgummi und verfertigte sich einen Normal-Condensator aus 96 Platten mit ca. $^2/_3$ □Meter Belegung und einer mittleren Dicke von 0·6 Mm. Er hatte eine Capacität von 0·965 Mf. Die Platten wurden vor dem Zusammenstellen längere Zeit in einem trockenen, sonnigen Raume ausgelegt und mehrmals sorgfältig abgerieben. Uber die Abhängigkeit der Capacität dieses Condensators von der Ladungsdauer liegen zwei Beobachtungen vor. Die erste von Schneebeli ergab einen Unterschied von $^1/_2$% für die Ladungsdauern „sehr

kurz" und 60 Sec. Die zweite von Kägi (l. c. pag. 31) zeigte eine Differenz von 1·8% für die Ladungsdauern 0·01 und 10 Sec. Ich vermuthe, dass die Abweichung in den Angaben der beiden Beobachter darauf zurückzuführen ist, dass zur Zeit der Kägi'schen Messungen das Hartgummi etwas Feuchtigkeit angezogen hatte. Jedenfalls scheint nach diesen Erfahrungen das Hartgummi, wenn es fort in trockener Luft gehalten wird, ein sehr gutes Condensatormedium zu sein und dürfte den Glimmer vielleicht an Güte übertreffen.

Condensatoren, welche bezüglich der Qualität mit dem Glimmercondensator verglichen werden können, liefert die Firma Berthoud Borel und Cie. in Cortaillod. Über dieselben liegen drei Untersuchungen vor. Schneebeli[1] beobachtete einen Unterschied von nicht ganz 1% im Entladungsausschlag bei Ladungsdauern „momentan" und 60 Sec. Nach ihm scheint übrigens bei diesen Condensatoren auch eine Abhängigkeit der Capacität vom ladenden Potential zu bestehen. Beetz[2] findet für die Ladung 1 und 60 Sec., eine Differenz von 1%, nahezu das gleiche Resultat wird auch von Tobler[3] angegeben. Bei diesen Condensatoren bildet das Dielektricum ein Gemisch von Colophonium und oxydirtem Leinöl.[4] Der Isolationswiderstand ändert sich sehr stark mit der Temperatur. Im Allgemeinen dürften diese Condensatoren den Glimmercondensatoren nachstehen.

Über die Rückstandsbildung im Glimmer.

Mit dem soeben beschriebenen Condensator machte ich auch einige Versuche über die Rückstandsbildung im Glimmer. Dabei wurde der Condensator durch 20 Clark'sche Elemente während der Zeit t_1 Sec. geladen. Nach Trennung des Condensators von der ladenden Kette wurde er sodann zu bestimmten Zeiten T während eines kurzen Momentes mit einem Luftcondensator von kleiner Capacität verbunden. Nach Trennung der beiden wurde hierauf der Luftcondensator durch das Thomson-Galvano-

[1] Züricher Vierteljahrschrift. Bd. 27, 1882, S. 176.
[2] Bericht über die Elektricitäts-Ausstellung in München. S. 151.
[3] Uppenborn's Centralblatt für Elektrotechnik. S. 61.
[4] Bericht über die Elektricitäts-Ausstellung in München. S. 82.

meter entladen und dabei der Ausschlag φ beobachtet. φ ist ein Mass für das auf der isolirten Belegung des Glimmercondensators herrschende Potential. Die Capacität des Luftcondensators war der 202. Theil derjenigen des Glimmercondensators und mit Rücksicht darauf wurde φ entsprechend corrigirt. Vor jeder Beobachtungsreihe war der Glimmercondensator durch längere Zeit zur Erde abgeleitet. Tab. IX gibt ein Bild des Verlaufs der Rückstandsbildung. ϑ gibt die Temperatur an. T wurde vom Ende von t an gezählt.

Tab. IX.

$\vartheta = 20°6$

T Min.	t Sec.		
	0·002	2	1200
	φ		
0	43·9	43·9	43·9
1	42·5	42·7	43·4
3	41·6	40·9	43·1
10	39·9	39·5	42·2
30	38·0	37·2	40·6
60	35·8	35·4	39·2

Die Dauer der vorhergegangenen Ableitung zur Erde übt auf den Gang der Rückstandsbildung einen grossen Einfluss aus, wenn der Condensator viel gebraucht wurde. So konnte eine kleine Verschiedenheit in den Zahlen constatirt werden, je nachdem der Condensator vier oder zwölf Stunden abgeleitet war, und ich vermuthe, dass auch die Thatsache, dass die Zahlen der Tab. IX für $t = 0·002$ etwas langsamer abfallen als für $t = 2$ Sec., auf den Einfluss vorhergegangener Ladungen zurückzuführen ist, obwohl die Ableitung des Condensators in beiden Fällen eine Nacht hindurch dauerte. Vor den Beobachtungen der letzten Rubrik war er durch 22 Stunden mit der Erde verbunden. Es ist übrigens leicht einzusehen, dass die Zahlen für die beiden kleineren Ladungsdauern nicht weit differiren können.

Über den Isolationswiderstand des Glimmercondensators.

Man pflegt bekanntlich diesen Widerstand durch den Ladungsverlust während einer bestimmten Zeit zu bestimmen. Nun kommt aber bei dieser Beobachtungsweise neben dem Verluste durch die Leitung immer auch die Rückstandsbildung in Betracht, und gerade beim Glimmer ist der scheinbare Verlust an Ladung vielmehr auf diese als auf die Leitung des Dielektricums zu setzen.

Um nun wenigstens einen Grenzwerth für den wirklichen Isolationswiderstand dieses Condensators zu erhalten, habe ich folgende zwei Versuche angestellt:

1. Es wurde ein geschlossener Kreis gebildet von der einen Belegung durch 20 Clark'sche Elemente und durch das Thomson-Galvanometer zur anderen Belegung. Die beim Schliessen des Kreises in den Condensator stürzende Elektricitätsmenge würde am Galvanometer einen Ausschlag von 8900 Scth. hervorgebracht haben. Ein Nebenschluss vor dem Galvanometer, welcher nach der Schliessung entfernt wurde, verhinderte die heftige Ablenkung der Nadel.

Nachdem der Kreis auf diese Weise geschlossen war, stellte sich bei der Galvanometernadel eine constante Ausweichung ein, welche jedoch immer kleiner und kleiner wurde. Commutirte man nun die Pole der Batterie, so waren die constanten Ausschläge beinahe doppelt so gross wie vorher, verminderten sich jedoch auch rascher. Schaltete man die Batterie aus und schloss den Kreis ohne dieselbe, so zeigte das Galvanometer einen entgegengesetzten Strom an, der ebenfalls wie die früheren mit der Zeit abnahm. Vor dem Galvanometer war ein Commutator eingeschaltet und in Tab. X und XI ist unter φ der Stellungsunterschied der Nadel angegeben. Die darin enthaltenen Zahlen geben besonders für die ersten Zeiten nur ein Bild des Verlaufes dieser Ablenkungen und machen auf eine Genauigkeit keinen Anspruch; eine solche war bei der schwachen Dämpfung der Galvanometernadel nicht zu erreichen.

Es muss bemerkt werden, dass die Nadel auch ohne eingeschalteten Condensator und Batterie beim Umlegen des Commutators vor dem Galvanometer einen Ausschlag von einem Strich anzeigte. Dieser Strich ist von φ in den nachstehenden Tabellen

abgezogen. Nach Verlauf einer längeren Zeit war also in dem beschriebenen Kreise kein Fliessen der Elektricität mehr zu beobachten. Das Thomson-Galvanometer hatte feindrahtige Rollen mit 49840 Windungen und 13200 Ohm Widerstand bei 18°. Bei einer Scalendistanz von 2·3 Meter und 12 Sec. Schwingungsdauer würde ein Volt durch 14850 Megohm geschlossen, einen einseitigen Ausschlag von 1 Mm. hervorgebracht haben. Da in unserem Falle nach längerem Schluss bei 20 Clark'schen Elementen sicher kein Doppelausschlag von 1 Mm. zu beachten war, so folgt daraus, dass der Isolationswiderstand mindestens 860000 Megohm beträgt.

Tab. X.

T Min.	φ	T (Pol comm.)
1	30	61·0
2	16	25·0
3	10·5	19·5
5	8·8	13·0
10	7·0	8·4
20	4·0	4·5
42	2·9	3·0
95	1·5	—
820	—	0·0

Tab. XI.

Batt. ausgesch.

T	φ
1	29
2	16
3	12·7
5	10·0
10	6·0
25	4·0
60	2·0
120	1·3
300	0·6

Nun entsteht die Frage, in welcher Weise das durch die Galvanometerablenkungen angezeigte Fliessen der Elektricität und die Abnahme desselben zu erklären wäre. Man könnte diese Erscheinung einer elektrolytischen Leitung im Condensator zuschreiben, wobei man jedoch annehmen müsste, dass durch die Polarisation allmählich eine elektromotorische Gegenkraft geweckt wird, welche nahezu an die der 20 Clark'schen Elemente heranreicht. Eine solche Annahme ist jedoch bei unserer bisherigen Kenntniss über die Leitung in Elektrolyten durch nichts gerechtfertigt. Es ist aber auch möglich, dass die Rückstandsbildung im Condensator allein schon genügt, um das Vorhandensein und Aufhören des Stromes zu erklären. Eine Vergleichung der Zahlen in den Tabellen IX und X muss uns über die Möglichkeit einer solchen Erklärung Aufschluss geben. Zu

diesem Zwecke wollen wir folgende Betrachtung anstellen: Die Capacität des Glimmercondensators beträgt 0·15 Mf. Wird er mit 20 Clark'schen Elementen = 29 Volt geladen, so nimmt er im ersten Moment eine Elektricitätsmenge $= 4 \cdot 35 \times 10^{-6}$ Coulomb auf. Bei kurzen Ladungsdauern sinkt das Potential innerhalb der ersten Minute infolge der Rückstandsbildung um 3·2% (Tab. IX). In diesem Verhältnisse kann in dem Schliessungskreise eine entsprechende Elektricitätsmenge von 0·14 Mikro-Coulomb nachfliessen. Nimmt man während dieser einen Minute ein gleichmässiges Fliessen an (was natürlich nicht der Fall ist), so müsste im Schliessungskreise eine Stromstärke von 0·0023 Mikro-Ampère herrschen. Das Galvanometer gibt eine Ablenkung von 1 Scth. für 0·000067 M.-A.; es hätte also während der ersten Minute eine mittlere Ablenkung von 68 Sct. zeigen sollen. Es konnte leider nur der Endwerth der Ausweichung beobachtet werden und dieser ist 30·0. Für das Intervall zwischen 1 — 3 Minuten berechnet sich ein Ausschlag von 22 und beobachtet wurde ein solcher von 18·2 Strichen. Für $T = 20$ Min. berechnet sich aus der letzten Rubrik der Tab. IX $\varphi = 24$, während die Beobachtung nur 4 Scth. ergab. Dieser Unterschied rührt davon her, dass es verabsäumt wurde, den Condensator vor den in Tab. X und XI verzeichneten Beobachtungen so lange zur Erde abzuleiten, wie dies bei der Beobachtung der Rückstandsbildung der Fall war; daher fallen für die späteren Zeiten die berechneten φ grösser aus als die beobachteten. Jedenfalls geht aus dieser Betrachtung hervor, dass das beobachtete Fliessen der Elektricität nur durch Rückstandsbildungen zu erklären ist.

2. Der Condensator wurde durch nahezu 24 Stunden zur Erde abgeleitet. Hierauf wurde die eine Belegung isolirt und 90 Min. so belassen und nach dieser Zeit durch das Thomson-Galvanometer entladen. Es zeigte eine momentane Ablenkung von 1·7 Strich. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der Rückstand trotz der lang dauernden Ablenkung doch noch nicht ganz verschwunden war. In derselben Leitung wie das Thomson-Galvanometer befand sich auch ein Meyerstein'sches. Schickte man durch die hintereinander geschalteten Galvanometer eine Condensatorentladung, so verhielten sich die Ausschläge wie 30 : 1. Die während der 90 Min. auftretende Ladung des

Condensators wäre also am Meyerstein'schen Galvanometer gar nicht zu beobachten gewesen. Bei der nachfolgenden Beobachtungsreihe, welche mit diesem gemacht wurde, waren daher Störungen von Seite früherer Rückstände in einer bemerkbaren Weise nicht zu befürchten.

Es wurde nun ein Luftcondensator von 0·043 Mf. durch 20 Clark'sche Elemente geladen und durch das Galvanometer entladen; es ergab einen Ausschlag von 79·4 Scth. Hierauf wurde der Luftcondensator abermals mit derselben Kette geladen und zu einer bestimmten Zeit 0 während eines kurzen Momentes mit dem Glimmercondensator verbunden. Nach Trennung der beiden Condensatoren zeigte das Galvanometer bei der Entladung des Luftcondensators eine Ausweichung von 17·7 Scth. Es verblieb daher im Glimmercondensator eine dem Ausschlage von 61·7 Scth. entsprechende Elektricitätsmenge. Nun wurde zu gewissen Zeiten T (Tab. XII) der Glimmercondensator durchs Galvanometer mit der Erde verbunden, sonst aber die eine Belegung immer isolirt gehalten. t bedeutet die Zeit, welche zwischen der einen und der ihr vorangegangenen Ableitung verflossen ist. α sind die bei den entsprechenden Zeiten beobachteten Galvanometerausschläge.

Tab. XII.

T Min.	t Min.	α
60	—	51·6
70	10	3·1
89	19	1·3
130	41	1·4
180	50	0·8
300	120	0·9
424	124	0·5
549	125	0·3

Von den 61·7 Scth. hat man also innerhalb des angegebenen Intervalls 59·9 wieder zurückgewonnen. Es bleibt ein Rest von 1·8, Scth., welcher theilweise noch als Rückstand im Condensator stecken geblieben, theilweise aber auch vielleicht durch Leitung im Dielektricum verloren gegangen ist. Da es sich nur um einen

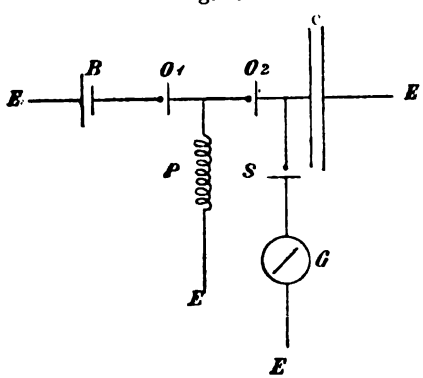
Grenzwerth für den Isolationswiderstand handelt, so wollen wir annehmen, es sei das letzte der Fall, und zwar habe der Condensator die den 1·8 Seth. entsprechende Elektricitätsmenge während der ersten 60 Min. verloren. Dann folgt der Isolationswiderstand mindestens = 800000 Megohm.

Nimmt man an, dass die Staniolbelegung überall unmittelbar am Glimmer[1] aufliegt und dass die Platten im Mittel eine Dicke von 0·005 Ctm. haben, wie das an einem Stücke gefunden wurde, so würde daraus folgen, dass der Glimmer 6×10^{21} schlechter leitet als Quecksilber. Für einen Cubikmeter Glimmer ergibt sich ein Widerstand von 6×10^{15} Ohm, während für einen Cubikmeter der besten Guttaperchasorte[2] der Widerstand $= 74\cdot7\times10^{12}$ gefunden wurde. Die zuletzt angeführten Zahlen sind aber selbstverständlich nur als eine untere Grenze anzusehen.

Die oscillatorische Entladung des Glimmercondensators.

Fig. 2 gibt die Anordnung der Apparate. Die Bezeichnung ist dieselbe wie in der ersten Figur. *P* war eine feindrahtige Rolle, bestehend aus 8000 Windungen. Der Coëfficient der Selbstinduction = 45300 Kilometer, der Widerstand = 3140 Ohm

Fig. 2.



[1] Dies ist gewiss nicht der Fall. Belegung und Glimmer sind jedenfalls an mehreren Stellen durch Luftschichten getrennt. Die Berechnung des Widerstandes des Glimmers kann selbstverständlich nur als eine angenäherte betrachtet werden.

[2] Siehe: Maxwell, Lehrbuch der Elektricität etc. Deutsche Ausg. I. Bd., S. 526.

bei 16° 4. Ladungsbatterie 1 *D.E*, Ladungsdauer = 0·3 Sec., Entladung nach 0·007 Sec., Schwingungsdauer der Galvanometernadel = 10 Sec., Temperatur am Condensator = 21°6. Tab. XIII gibt unter n die Stellung der Trommel, bei welcher der Ausschlag φ (0 oder ein Maximum) beobachtet wurde. Die Trommelstellungen, bei welchen die Oscillationscurve durch Null ging, wurden durch Interpolation gefunden.

Tab. XIII.

n	φ
7·47	0
15·80	−295·7
28·88	0
37·80	+116·6
50·86	0
59·25	−40·9
71·12	0

Der Werth einer Trommelumdrehung im Zeitmass ist im Mittel = 0·000128 Sec. Daraus bekommt man folgende Schwingungsdauern: τ = 0·00274, 0·00282 und 0·00259 und die brigg. log. Decremente λ = 0·405 und 0·455.

Nach der Theorie folgt τ = 0·00275 und λ = 0·422.

Die Abweichungen unter den drei beobachteten Werthen von τ sind viel zu gross, als dass sie aus Beobachtungsfehlern erklärt werden könnten. Sie lassen sich jedoch erklären, wenn man annimmt, dass beim Abfliessen der jedesmaligen disponiblen Ladung auch noch eine kleine Rückstandsentladung erfolgte, was ja bei der ziemlich langen Schwingungsdauer des Galvanometers und bei der Ladungsdauer von 0·3 Sec. leicht möglich ist. Während nun die erste ihr Zeichen änderte und mit der Zahl der Oscillationen abnahm, blieb die letzte nahezu gleich gross und gleich gerichtet.[1] Dies muss aber eine Verschiebung

[1] Bei Trommelstellungen, welche sehr nahe den Nullpunkten entsprachen, konnte man namentlich beim 4. und 5. Durchgangspunkte sehr deutlich wahrnehmen, dass die Galvanometernadel zwei Impulsen ausgesetzt war. Dies war natürlich besonders gut zu beobachten, wenn sich die beiden Impulse entgegenwirkten.

der Nullpunkte und der Maxima in der hier beobachteten Weise zur Folge haben. Um also eine reine Oscillationscurve zu erhalten, wäre es nothwendig, den Condensator immer nur einen Moment mit dem Galvanometer in Verbindung zu lassen. Die richtigen Werthe für τ und λ lassen sich jedoch auch aus den angeführten Beobachtungen berechnen. Man braucht nur zu beachten, dass das log. Decr. eine constante Grösse sein muss; dann folgt aus den Beobachtungen $\lambda = 0{\cdot}418$ und $\tau = 0{\cdot}00276$. Werthe, welche mit den berechneten sehr gut übereinstimmen: Ein Einfluss der elektrischen Absorption auf λ im Sinne der Ausführungen von Colley,[1] machte sich also hier nicht bemerkbar.

Schliesslich will ich noch einige Bemerkungen über die Untersuchung des Herrn F. Kägi machen, deren Ergebnisse er in folgenden Punkten zusammengestellt hat: 1. Der Glimmercondensator ist kein Präcisionsmessapparat, denn *a)* seine Ladung ist nicht unabhängig von der Ladungszeit, sondern nimmt mit dieser rasch zu (Ldd. 0·01, Ausschlag 59·4; Ldd. 120 Sec., Ausschlag 120), *b)* seine Ladung ist nicht proportional dem ladenden Potential, *c)* die Isolationsfähigkeit des Glimmers ist verhältnissmässig klein und 2. Glimmer leitet ähnlich wie ein Elektrolyt. Meine Beobachtungen ergaben Resultate, welche diesen zumeist widersprechen. Eine Discussion der Kägi'schen Messungen würde mich vielleicht etwas zu weit führen; ich will daher nur bemerken, dass die Isolation von Leitungsdrähten durch Hartgummi (wie dies Kägi that) bei Condensatorversuchen sehr oft Fehler veranlasst, die man wo anders zu suchen geneigt ist. Hartgummi zieht nämlich in gewöhnlicher Luft mit der Zeit so viel Feuchtigkeit an, dass man schliesslich von einer Isolation gar nicht mehr sprechen kann. Ich isolire daher die Leitungsdrähte immer durch Siegellack. Da mich einmal die Thatsachen überzeugten, dass die an der Oberfläche von Isolatoren wie Hartgummi und Glas condensirte Feuchtigkeitsschichte nicht blos Ladungsverluste, sondern auch Erscheinungen nach Art der elektrolytischen Polarisation zur Folge hat und hin und wieder

[1] Wied. Ann. Bd. 26, S. 441.

sogar zum Auftreten von elektromotorischen Kräften (wie bei einem galvanischen Element) Veranlassung gibt, so wollte ich untersuchen, in welcher Weise der Glimmercondensator sein Verhalten in feuchter Luft ändern würde. Ich nahm daher die Schwefelsäure weg und stellte ein Gefäss mit Wasser zum Condensator. Nach zwei Tagen bestimmte ich die Capacität desselben in der Weise, wie bei den Beobachtungen in Tab. VIII, und es ergab sich folgendes Resultat.

	$t_2 = 0{\cdot}007$ Sec.
t_1 Sec.	V
0·002	3·78
0·3	7·75
60	9·98

Also ganz dieselben Erscheinungen wie bei den Messungen Kägi's, nur noch etwas verstärkt.[1] Durch die Einwirkung der ladenden Kette treten beim feuchten Condensator Polarisationserscheinungen auf, wie in einer elektrolytischen Zelle, wobei jedoch die Stärke der Polarisation mit der Ladungsdauer und dem ladenden Potential wächst, bis sie schliesslich für gewisse Werthe derselben ein Maximum erreicht. Auf solche Einflüsse werden auch die Unregelmässigkeiten zurückzuführen sein, welche sich bei Kägi's Beobachtungen (S. 43) mit einem Luftcondensator herausstellten. In gleicher Weise werden sich auch die anderen Erscheinungen erklären lassen, welche meinen Angaben widersprechen; am leichtesten wohl die, dass der Glimmer ähnlich wie ein Elektrolyt leitet.

[1] Da ich die Vorrichtung, welche mir zur Bestimmung der Dielektricitätsconstante des Glimmers diente, nicht unter einen Trockenapparat bringen konnte, so wird das scheinbare Anwachsen der Dielektricitätsconstante bei 20 Sec. Ladungsdauer jedenfalls auf die am Glimmer condensirte Feuchtigkeit zurückzuführen sein. Bei der kleineren Ladungsdauer übte sie jedoch sicherlich keinen Einfluss aus.

Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdsalze des Silbers.

Von **Svante Arrhenius.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

Die unten beschriebenen Versuche sind im physikalischen Institute der Universität Graz im Sommersemester 1887 ausgeführt. Dem Vorstande dieses Instituts, Herrn Prof. Boltzmann, der die Versuche freundlichst befördert hat, erlaube ich mir hiemit meinen wärmsten Dank für alle mir zu Theil gewordene Unterstützung auszusprechen.

Aus verschiedenen Gründen, die weiter unten besprochen sind, vermuthete ich, dass Chlor-, Brom- und Jodsilber durch Beleuchtung ein vergrössertes Leitungsvermögen bekommen und durch vorläufige Versuche wurde diese Vermuthung bestätigt. Um das Phänomen für Chlorsilber näher zu verfolgen, präparirte ich sensible Platten in folgender Weise. Eine Glasplatte (4×5 Ctm.) wurde mit zwei Silberdrähten umwickelt, die untereinander eine Distanz von ungefähr 2 Mm. hatten. Diese Platte wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber bestrichen, und über einem Bunsen'schen Brenner vorsichtig erhitzt. Dabei dunstete das Wasser und der Ammoniak ab und das Chlorsilber blieb als eine dünne Haut zurück, die die Silberdrähte verband. Die Bromsilberplatten wurden in ähnlicher Weise verfertigt. Die Platte wurde mit einem undurchsichtigen Schirm bedeckt, worin eine verticale Ritze von 1 Ctm. Breite eingeschnitten war und dann in ein lichtstarkes Sonnenspectrum (Spaltbreite $= 0 \cdot 66$ Ctm. Breite des sichtbaren Theils des Spectrums $= 7 \cdot 2$ Ctm.) eingeführt. Die beiden Silberdrähte der Platte waren mit einer Leitung verbunden, worin sich 40 Clark'sche Elemente und ein sehr

empfindliches Spiegelgalvanometer[1] (1 Strich $= 7 \times 10^{-11}$ Amp.) befanden. Mittels eines beweglichen Schirmes konnte man nach Belieben die Platte beleuchten oder im Dunkeln halten. Wenn die Platte nicht beleuchtet war, zeigte das Galvanometer einen constanten Ausschlag, welcher durch Beleuchtung der Platte merkbar vergrössert wurde, um nachher bei Verdunkelung der Platte auf den alten Werth zurückzukehren. Durch Verschiebung der Platte im Spectrum konnte man die Einwirkung der verschiedenen Spectralfarben studiren.

Einfluss der Lichtintensität. Die Lichtintensität wurde einfach dadurch verändert, dass man dem Spalt verschiedene Breiten gab, und zwar wurden Breiten verwendet von 0·66 Ctm., 0·473 Ctm. und 0·24 Ctm.

Folgende Ausschläge wurden beobachtet:

Für Chlorsilber:

	Beobachtete Ausschläge			Berechnete Ausschläge		
Violettes Licht.	32	24	14	32	23	12
Blaugrünes Licht.....	33	25	12	33	24	12
Gelbes Licht	19	13	5	19	14	7
Für Bromsilber:						
Blaues Licht	23	17	8·5	23	17	8·4
Violettes Licht.....	14	10	5	14	10	5

Die berechneten Ausschläge sind ausgewerthet unter Annahme von Proportionalität zwischen Lichtintensität und Ausschlag. Wie man sieht, stimmen die berechneten Ziffern ziemlich gut mit den beobachteten überein und berechtigen daher zu dem folgenden Schluss:

Die Wirkung des Lichtes ist (innerhalb der untersuchten Grenzen) merklich proportional der Lichtintensität.

Wirkung der verschiedenen Lichtsorten. Es zeigte sich im Allgemeinen, dass die Wirkung des Lichtes sehr stark zunahm während des Verlaufs des Vormittages (besonders für

[1] Das Galvanometer war von Thomson's Construction (Carpentier, Paris) und wurde mir freundlichst von Dr. F. Streintz zur Verfügung gestellt.

die mehr brechbaren Lichtsorten), so dass einigermassen constante Ausschläge nur einige Stunden um die Mittagszeit erhalten werden konnten. Ich habe auch desswegen nur bei dieser Zeit und bei sehr reinem Himmel die im Folgenden angegebenen Versuche angestellt (während des Hochsommers 1887). Doch dürften sehr wohl Fehler von 5% vorkommen können, obgleich jeder angegebene Werth ein Mittel aus mehreren (6—10) Beobachtungen ist. In den folgenden Curven sind die Wirkungen des Quarz- und des Flintglasspectrums auf Chlorsilber (Fig. 1 obere und mittlere Curve) und des Flintglasspectrums auf Bromsilber (Fig. 2 obere Curve) dargestellt.

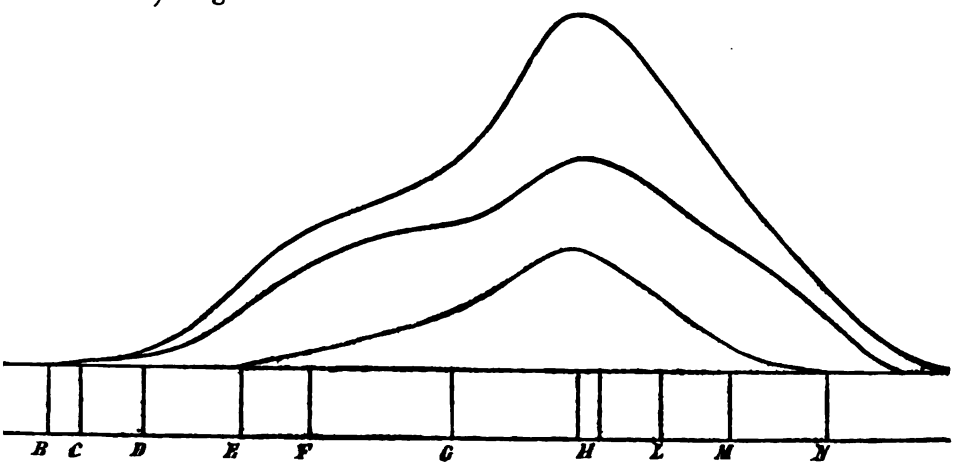


Fig. 1.

Die Ausschläge waren die folgenden (in relativen Werthen):

Chlorsilber-Quarzspectrum	C	D	$D^{9}/_{10}E$[1]	F	$F^{1}/_{2}G$	$G^{1}/_{10}H$	$G^{4}/_{5}H$	H
	0	3	22	39	48	82	100	100
	L	$M^{1}/_{6}N$	$M^{9}/_{10}M$	rechts von N				
	78	49	28	10				
Glasspectrum	C	$D^{1}/_{3}E$	$E^{2}/_{3}F$	$F^{1}/_{2}G$	$G^{1}/_{8}H$	H	$L^{1}/_{10}M$	
	0	4	23	37	42	60	50	
	$M^{1}/_{3}N$	rechts von N						
	28	4						
Bromsilber-Glasspectrum	$B^{1}/_{2}C$	$D^{1}/_{6}E$	$E^{1}/_{3}F$	F	$F^{1}/_{3}G$	$F^{3}/_{4}G$	$G^{1}/_{6}H$	
	3	13	20	26	47	78	89	
	$G^{1}/_{2}H$	H	$L^{1}/_{3}M$	$M^{1}/_{2}N$	rechts von N			
	83	69	27	10	3			

[1] Das heisst $^{9}/_{10}$ der Distanz zwischen *D* und *E* von *D* gerechnet.

Aus der Form der obigen Curven geht hervor, dass die Wirkung der eigentlichen Wärmestrahlen und der rothen Strahlen unmerkbar ist, dass eine sichtbare Einwirkung für Chlorsilber erst zwischen *D* und *E* und für Bromsilber zwischen *C* und *D* vorkommt, eine Wirkung, welche erst langsamer, darnach schneller, wächst mit der Brechbarkeit des Lichtes, bis ein ziemlich scharfes Maximum in der Nähe von *H* bei Chlorsilber und in der Nähe von *G* bei Bromsilber erreicht wird. Die Wirkung nimmt dann allmälig ab, ist aber im Ultravioletten viel stärker für Chlor- als für Bromsilber.[1]

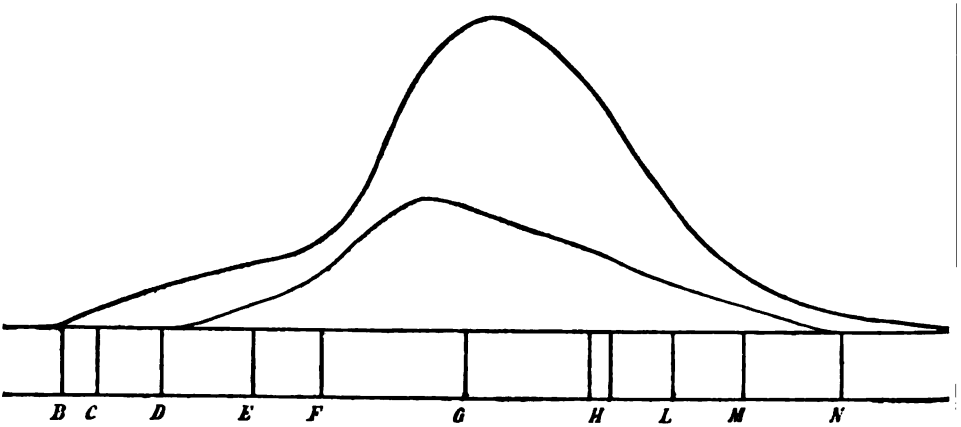


Fig. 2

Beziehung zur chemischen Reactionsfähigkeit. Aus dem Verlaufe der vorigen Curven geht deutlich hervor, dass die Änderung der Leitungsfähigkeit nicht Folge einer Wärme-

[1] Auch für Jodsilber habe ich einen Einfluss des weissen Lichtes in demselben Sinn auf das Leitungsvermögen gefunden. Es ist mir aber nicht gelungen, genügend sensible Platten von Jodsilber zu präpariren, um sie auf die Spectralfarben zu prüfen. Da die Änderung des Leitungsvermögens durch Beleuchtung, zufolge der Absorption, offenbar nur in den Oberflächenschichten vorgeht und also von der Dicke des bestrahlten Präparates ziemlich unabhängig ist, dagegen das eigentliche Leitungsvermögen der Dicke proportional ist, so hat die procentale Änderung des Leitungsvermögens keine eigentliche Bedeutung. Es zeigt sich daher auch, dass sie für verschiedene Platten verschieden ist. Doch will ich erwähnen, dass ich Platten beobachtet habe, deren Leitungsvermögen durch Beleuchtung mit weissem Sonnenlicht auf das dreifache des ursprünglichen Werthes gestiegen ist.

wirkung sein kann, da die ultrarothen und rothen Strahlen keinen oder einen äusserst kleinen Einfluss haben, dagegen das Maximum der Wirkung von den mehr brechbaren Strahlen ausgeübt wird. Ganz dasselbe ist das Verhältniss bei der photochemischen Einwirkung, wie dies aus einer Abhandlung von Eder[1] hervorgeht. Die in Fig. 1 und 2 gezeichneten punktirten Curven, die aus der genannten Abhandlung entnommen sind, sollen die Stärke dieser Einwirkung repräsentiren. Offenbar sind die punktirten und vollgezogenen Curven ziemlich nahe verwandt (besonders ist dies für Chlorsilber deutlich). Die Maxima der punktirten Curven fallen zwar etwas nach links von denjenigen der ausgezogenen, das heisst die mehr brechbaren Strahlen zeigen in den vorigen eine kleinere Wirkung als in den letzteren. Dies kann aber davon herrühren, dass bei den Eder'schen Versuchen drei Flintglasprismen verwendet wurden,[2] bei den meinigen nur eines, oder auch davon, dass die beiden Curven Beobachtungen zu verschiedenen Tages- oder Jahreszeiten darstellen. Ein Parallelismus zwischen photochemischer Einwirkung und Änderung der Leitfähigkeit liess sich übrigens erwarten. Denn das Licht scheint keinen erheblichen Einfluss auf Gelatin auszuüben, indem das Gelatin keine Absorptionsstreifen im Spectrum zeigt. Man darf daher annehmen, dass die Leitfähigkeit des Gelatins, im Gegensatz zu derjenigen der Haloïdsalze des Silbers, ziemlich unabhängig von der Beleuchtung ist. Nach den von mir aufgestellten Principien von Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Reactionsfähigkeit[3] ist die Reactionsgeschwindigkeit bei gegenseitiger Einwirkung von zwei Körpern, deren specifische Leitungsvermögen λ und λ' sind, dem Producte $\lambda\,\lambda'$ proportional. Wenn also die beiden Körper Gelatin (λ) und Chlorsilber (λ') sind, so wird, da λ nach dem vorigen als ziemlich constant angesehen werden muss, die Reactionsgeschwindigkeit, das heisst die Stärke der photochemischen Einwirkung, der Leitungsfähigkeit des Chlorsilbers ziemlich nahe proportional sein, was auch aus den vorigen Curven hervorgehen dürfte.

---

[1] Eder's Monatshefte f. Chemie VI. (1885). S. 1 und 927.

[2] l. c. S. 7 und 12.

[3] Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes p. 69. Bihang Till Kongl. Vet.-Ak. s. Handlingar 6. juni 1883.

Einfluss der Sensibilatoren. Ganz anders wird das Verhältniss, wenn der reducirende Körper nicht wie das Gelatin für Licht unempfindlich ist, wie es z. B. mit den Sensibilatoren der Fall ist. Diese Körper werden vom Licht ganz so zersetzt wie Chlorsilber und zeigen gewöhnlich im Spectrum einen sehr scharfen Absorptionsstreifen für diejenige Farbe, welche einen Einfluss auf sie ausübt. Unter Annahme, dass diese Körper auch in Bezug auf Leitfähigkeit sich so verhalten wie Chlorsilber, was wohl äusserst wahrscheinlich ist, hat die Leitfähigkeit dieser Körper ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum für die genannte Farbe. Das Product $\lambda\lambda'$, wo jetzt λ die Leitfähigkeit des Sensibilisators ist, wird dann ein zweites Maximum für die genannte Farbe haben, und also auch die damit proportionale Reactionsgeschwindigkeit. Dies ist auch der Fall, wofür man viele Beispiele in Eder's citirter Abhandlung finden kann. Ein anderes Maximum liegt in der Nähe von demjenigen für die Bromsilbergelatinreaction, was auch natürlich ist, da Bromsilber und Gelatin bei den angestellten Versuchen immer verwendet worden sind.

Theoretische Andeutungen. Es ist nicht schwer mittels der beiden Theorien von Edlund und Maxwell, die eine enge Beziehung zwischen Licht und Elektricität annehmen, sich eine Vorstellung zu bilden über die Art und Weise, in welcher Licht auf einen Elektrolyten einwirkt. Zufolge der Clausius-Williamson'schen Hypothese muss man nämlich annehmen, dass in einem Elektrolyten fortwährend galvanische Kreisströme („courants circulaires") sich bilden.[1] Die Jonen sind nämlich geladen mit gleich grossen Quantitäten von positiver und negativer Elektricität. Wenn also zwei Jonen a und b sich von einander entfernen im Punkte P, um nachher im Punkte P' sich wieder zu vereinigen, so hat die positive Elektricitätsmenge $(+e)$, mit welcher a geladen ist, den Weg PQP' und die negative Elektricitätsmenge $(-e)$, mit welcher b geladen ist, den Weg PRP' zurückgelegt. Der Effect dieser letzten Bewegung ist natürlich derselbe, als ob die positive Elektricitätsmenge $(+e)$ den entgegengesetzten Weg $P'RP$ gegangen wäre, und das Gesammtresultat der Bewegungen der beiden Zonen ist dasselbe, als ob die Elektricitätsquantität

[1] l. c. S. 6.

$(+e)$ eine geschlossene Curve $PQP'RP$ beschrieben hätte. Diese geschlossene Curve kann natürlich auf drei Hauptplanen projicirt werden und dann die Projectionen im Elementarkreise aufgetheilt werden. Die totale Wirkung ist offenbar dieselbe, als ob die positive Elektricitätsmenge alle diese Elementarkreise gleichzeitig einmal durchgelaufen hätte, in einer von der Natur der Curve $PQP'RP$ bestimmten Richtung.

Da die totale Wirkung eine Summenwirkung ist, brauchen wir nur die Folgen von einem solchen elementaren Kreisstrom zu betrachten. Nehmen wir also an, dass wir eine Lichtquelle haben, die einen elektrolytischen Molekel enthält, deren Jonen durch ihre Bewegungen einen Kreisstrom hervorrufen. Nach der Edlund'schen Theorie ist Elektricität mit Lichtäther identisch, und der Kreisstrom wird also identisch sein mit einer circularen Bewegung des Lichtäthers. Diese Bewegung ruft in den benachbarten Äthertheilen gleichartige Bewegungen hervor, deren Effect ein Lichtstrahl ist. Nach der Maxwell'schen Anschauung ist der beschriebene Kreisstrom einer elektromagnetischen Perturbation äquivalent, welche Perturbation wieder sich durch das Äthermeer fortpflanzt und als Lichtstrahl beobachtet wird. Nach diesen beiden Theorien wird also die Folge der Bewegung der Jonen einer Lichtquelle ein Lichtstrahl sein. Trifft dieser Lichtstrahl auf seinem Wege einen Körper, dessen Jonen isochronische Schwingungen mit den Ätherschwingungen des Lichtstrahles ausführen kann, so tritt die Umkehrung des Phänomenes bei der Lichtquelle ein, das Licht wird absorbirt und seine Energie in Bewegungsenergie der Jonen umgesetzt. Da die Leitfähigkeit des getroffenen Körpers von der Bewegung seiner Jonen abhängt, so wird also dieser Körper durch Beleuchtung mit geeignetem Licht eine vergrösserte Leitfähigkeit bekommen, wie dies der Fall mit den Haloïdsalzen des Silbers ist. Dieselbe Anschauung kann man auf die Lichtempfindlichkeit des Selens (und Schwefelsilbers in Schwefel) anwenden, da es nicht möglich ist, die Eigenschaften des Selens anders zu erklären als dadurch, dass man annimmt, der sensible Körper sei ein Elektrolyt.

Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation.

(III. Abhandlung.)[1]

Von **Franz Streintz.**

(Aus dem physikal. Institute der k. k. Universität in Graz.)

3. Die Polarisation des Quecksilbers.

Zur Untersuchung wurde chemisch reines Quecksilber in Glasnäpfchen von 5·90 qcm Niveaufläche verwendet. Die Verbindung zwischen den Elektroden und der Leitung stellten Platindrähte her, welche durch Siegellack sorgfältig vor der Berührung mit dem Elektrolyten geschützt waren.

Die Anfangsdifferenzen zwischen Quecksilber und Zink variirten zwar zwischen 1·27 und 1·35 V., unterlagen aber auch bei lange dauernder Berührung mit der Schwefelsäure kaum einer Veränderung. Es liessen sich daher die beiden Einzelpolarisationen (Hg+O|Hg und Hg|Hg+H) auch hier mit ziemlicher Genauigkeit berechnen. Zur Elektrolyse dienten Kräfte von 1·1 V. (1 D.) bis 5·5 V. (5 D.) aufwärts. Das Quecksilber wurde für jede Versuchsreihe erneuert.

1.) e. K. = 1·1 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Hg + O/Hg =	0·16	—	0·16	—	0·16	—	0·16	—	0·17
Hg/Hg + H =	—	0·90	—	0·90	—	0·88	—	0·88	—

	9·5m	10·5m	12m	14m	16m	18m	20m	22m	24m
Hg + O/Hg =	—	0·17	—	0·16	—	0·15	—	0·16	—
Hg/Hg + H =	0·88	—	0·90	—	0·90	—	0·89	—	0·91

	26m	28m	30m	3h30m
Hg + O/Hg =	0·14	—	0·14	0·20
Hg/Hg + H =	—	0·91	—	0·88

[1] Vergl. F. Streintz, diese Sitzungsber. Bd. 95., S. 686, 1887.

Die Gesammtpolarisation beträgt 1·04 bis 1·08 V. und wird daher nur um Geringes von e. K. übertroffen. Bemerkenswerth ist die grosse Überlegenheit der H-Polarisation. Das Ansehen der Kathode blieb völlig unverändert, der Spiegel der Anode hingegen erschien drei Stunden nach erfolgtem Schliessen des Elementes etwas getrübt.

Nach Öffnen des Stromes behielt die Anode durch 30 Min. ihren Potentialwerth unverändert, während die Kathode schon nach 8 Min. vollkommen polarisationsfrei war.

2.) e. K. = 2·2 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Hg + O/Hg =	0·21	—	0·46	—	0·45	—	0·46	—	0·47
Hg/Hg + H =	—	1·45	—	1·45	—	1·43	—	1·42	—

	9·5m	10·5m	12m	14m	16m	18m	20m	22m	24m
Hg + O/Hg =	—	0·45	—	0·43	—	0·43	—	0·43	—
Hg/Hg + H =	1·42	—	1·43	—	1·42	—	1·41	—	1·40

	26m	28m	30m	2h0m
Hg + O/Hg =	0·42	—	0·43	0·43
Hg/Hg + H =	—	1·40	—	1·37

Die Gesammtpolarisation erreicht nach 2·5 Min. einen Maximalwerth von 1·91 V., um dann langsam und stetig abzunehmen. Die Anode hatte sich gleich nach Stromschluss mit einer grauen Schicht bedeckt, an der Kathode war Gasentwicklung bemerkbar.

Nach zwei Stunden wurde der Strom geöffnet; an der Anode blieb eine Polarisation von 0·14 V. durch 30 Min. bestehen; die Abnahme der H-Polarisation war folgende:

0m	2m	4m	6m	8m	10m	12m	21m	30m
1·23	1·18	1·06	0·99	0·97	0·96	0·95	0·92	0·91

3.) e. K. = 3·3 V.

	0·5m	2·5m	4·5m	6·5m	8·5m	10·5m	12m	14m	16m
Hg + O/Hg =	0·25	0·27	0·28	0·30	0·38	0·40	0·41	0·43	0·43

	20m	30m	2h
Hg + O/Hg =	0·45	0·45	0·46

Hg/Hg + H unveränderlich = 1·45.

Das im Vergleiche zu 2.) verzögerte Ansteigen der O-Polarisation, welche erst nach 30 Min. denselben Werth erreicht, wie vorher nach 2·5 Min., dürfte durch den grösseren Widerstand der Oxydschicht — diesmal von grünlich-gelber Farbe — bedingt worden sein.

Nach Unterbrechung des Stromes blieben an beiden Elektroden durch 30 Min. Polarisationswerthe von 0·10 V., beziehungsweise 1·36 V. bestehen; die Kathode verhielt sich gegen das amalgamirte Zink noch schwach elektro-positiv.

4.) e. K. = 4·4 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Hg + O/Hg =	0·17	—	0·18	—	0·40	—	0·58	—	0·68
Hg/Hg + H =	—	1·46	—	1·45	—	1·45	—	1·46	—

	9·5m	10·5m	12m	14m	16m	18m	20m	22m	24m
Hg + O/Hg =	—	0·75	—	0·80	—	0·81	—	0·82	—
Hg/Hg + H =	1·45	—	1·46	—	1·46	—	1·46	—	1·46

	26m	28m	30m	50m	1h50m
Hg + O/Hg =	0·81	—	0·82	0·87	0·90
Hg/Hg + H =	—	1·46	—	1·46	1·45

5.) e. K. = 5·5 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Hg + O/Hg =	0·14	—	0·52	—	0·89	—	0·96	—	0·95
Hg/Hg + H =	—	1·43	—	1·44	—	1·45	—	1·44	—

	9·5m	10·5m	12m	14m	16m	18m	22m	24m	26m
Hg + O/Hg =	—	0·94	—	0·89	0·87	0·77	0·73	—	0·72
Hg/Hg + H =	1·44	—	1·44	—	—	—	—	1·44	—

	30m	2h
Hg + O/Hg =	0·73	0·61
Hg/Hg + H =	—	1·43

Aus den Versuchsreihen 4) und 5) geht hervor, dass sich die Verhältnisse an der Anode sehr verwickelt gestalten. Die wirksame Oberfläche wird wahrscheinlich zum Theil aus Oxyd, zum Theil aus Sulfat gebildet sein und daher beständigen elektromotorischen Veränderungen unterliegen.

Die H-Polarisation hingegen zeigt von 2·2 V. e. K. an keinerlei Veränderung; ihr hoher Werth von 1·45 V. ist an keinem

der anderen untersuchten Metalle auch nur annähernd zu erreichen.

Wird eine mit Oxyd bedeckte Elektrode zur Kathode gemacht, so entstehen zunächst an der Oberfläche Sprünge, durch welche das metallische Quecksilber sichtbar wird; dann werden die einzelnen Stückchen der Oxydschicht in wirbelartiger Bewegung fortgeschafft und schliesslich geräth das Quecksilber in lebhafte stehende Schwingungen. Dieselben werden offenbar von der mit der Schwingungszahl der Stimmgabel wechselnden Capillarität der Oberfläche hervorgerufen werden.

4. Die Polarisation des Goldes.

Die Elektroden bestanden aus Blechen von 2·8 Ctm. Länge, 2·1 Ctm. Breite und 0·04 Mm. Dicke und waren durch Drähte von gleichem Materiale mit der Leitung verbunden.

Die Anfangspotentialdifferenzen zu Zink waren von der Dauer der Berührung der Bleche mit der Schwefelsäure, welche, wie ich hier nochmals hervorheben will, vor jeder Versuchsreihe ausgekocht und dann rasch auf die Zimmertemperatur abgekühlt wurde, abhängig. Es ergaben sich für die beiden Elektroden folgende Werthe:

unmittelbar nach Aufstellung des Voltameters.	1·33 V.	1·35 V.
„ 10^m	1·35 „	1·35 „
„ 3^h	1·45 „	1·43 „
„ 3^h20^m	1·45 „	1·44 „

Der Werth von 1·44 V. konnte als Grundlage für die Berechnung der Einzelpolarisationen (Au+O)Au und Au(Au+H) dienen, weil er sich, falls die Bleche früher sorgfältig gereinigt waren (Ausglühen in der Alkoholflamme, Poliren), regelmässig herstellte, sobald nur das Voltameter ein bis zwei Stunden sich selbst überlassen blieb.

Fromme hat in seinen jüngst veröffentlichten ausführlichen Untersuchungen[1] den Verlauf der Polarisation an Platin, Gold und Palladium unter den verschiedenartigsten Modificationen studirt; ich werde mich deshalb meist begnügen, im Folgenden

[1] C. Fromme, Wied., Ann., Bd. 29, S. 497, 1886, Bd. 30, S. 77 ff., 1887.

nur jene Werthe anzuführen, welche bei geschlossenem Strome erhalten wurden.

1.) e. K. = 1·08 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	8·5m	9·5m
Au + O/Au =	0·47	—	0·62	—	0·66	—	0·67	0·68	—
Au/Au + H =	—	0·37	—	0·39	—	0·38	—	—	0·36

	11·5m	13·5m	15·5m	17·5m	20m	22m	24m	26m	28m
Au + O/Au =	0·70	—	0·70	—	0·71	0·72	—	0·73	—
Au/Au + H =	—	0·35	—	0·34	—	—	0·32	—	0·31

	30m	50m	52m	70m	72m	80m	82m
Au + O/Au =	0·74	0·76	—	0·76	—	0·78	—
Au/Au + H =	—	—	0·29	—	0 30	—	0·29

Die Gesammtpolarisation steht nur unbedeutend hinter e. K. zurück. Die O-Polarisation, von vorneherein der H-Polarisation überlegen, ist in stetiger Zunahme, die H-Polarisation in entsprechender Abnahme begriffen. Zum gleichen Ergebnisse ist Fromme[1] mittels des trogförmigen Voltameters gelangt.

2.) e. K. = 2·22 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Au + O/Au =	1·19	—	1·22	—	1·22	—	1·23	—	1·23
Au/Au + H =	—	0·82	—	0·83	—	0·82	—	0·82	—

	9·5m	10·5m	22m	23m	38m	40m
Au + O/Au =	—	1·23	—	1·24	—	1·25
Au/Au + H =	0·82	—	0·82	—	0·82	—

Die Gesammtpolarisation beträgt mithin 2·04—2·07 V. und zeichnet sich, sowie jede Einzelpolarisation, durch grosse Constanz aus. Bereits unmittelbar nach Stromschluss fand an beiden Elektroden Gasabscheidung statt.

3.) e. K. = 3·30 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	16m	17m	35m	37m
Au + O/Au =	1·18	—	1·20	—	1·22	—	1·22	—	1·23
Au/Au + H =	—	0·74	—	0·76	—	0·81	—	0·83	—

	49m	50m	52m	54m	2h55m	2h57m
Au + O/Au =	—	1·24	—	1·24	1·22	—
Au/Au + H =	0·84	—	0·84	—	—	0·95

[1] C. Fromme, Wied. Ann. 30, S. 78, 1887.

Die Gesammtpolarisation erreicht ihren grössten Werth (2·17 V.) nach ungefähr drei Stunden. Die Anode hatte sich allmählich mit einer intensiv purpurrothen Schicht überzogen, welche beim Erhitzen zuerst gelb, dann schwarzbraun wurde; aller Wahrscheinlichkeit nach besteht diese Schicht aus Goldoxydhydrat $Au(OH)_3$. Aus der Identität mit den Werthen für die O-Polarisation in 2) kann geschlossen werden, dass eine Tendenz zur Bildung dieser Verbindung auch dort schon bestanden habe.[1]

4.) e. K. = 5·5 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	4m	5m	6m	7m	8m	9m
Au + O/Au =	1·12	—	1·12	—	1·12	—	1·12	—	1·14
Au/Au + H =	—	0·79	—	0·80	—	0·81	—	0·82	—

	10m	11m	12m	25m	26m	57m	58m
Au + O/Au =	—	1·14	—	1·16	—	1·16	—
Au/Au + H =	0·83	—	0·84	—	0·84	—	0·84

Die Gesammtpolarisation beträgt 2·00 V., steht also hinter jener in 3) zurück.

5. Die Polarisation des Palladiums.

Als Elektroden dienten Platten von 3·0 Ctm. Länge, 2·7 Ctm. Breite und 0·4 Mm. Dicke.

Die Anfangspotentialdifferenzen zwischen Pd und Zn sind gleichfalls von der Dauer der Berührung der Platten mit dem Elektrolyten abhängig.

Die beiden aus einem Stücke geschnittenen und zu elektriolytischen Zwecken noch nicht verwendeten Elektroden zeigten folgende Werthe:

	V.	V.
unmittelbar.....	1·33	1·32
nach 10m.....	1·34	1·37
„ 20m.....	1·40	1·38
„ 30m.....	1·42	1·40
„ 40m.....	1·43	1·42
„ 60m.....	1·44	1·43

Sämmtliche Versuche mussten an einem und demselben Plattenpaare vorgenommen werden. Dabei wurde die Vorsicht gebraucht, dass die eine Elektrode nur als Anode in Verwendung stand; an der anderen Elektrode wurde nach jeder Versuchsreihe

[1] Fromme l. c., S. 524.

durch viele Stunden O abgeschieden. Dieses Mittel erwies sich aber, wenn die Platte reichlich mit H versehen worden war, als unzureichend. Als Beleg hiefür möge Folgendes dienen: Die Kathode hatte durch einen Strom, welcher von 4 Daniell geliefert wurde und wenig über eine Stunde geschlossen blieb, einen Potentialwerth von 0·66 V. gegen Zn erhalten. Nun entwickelte derselbe Strom durch fünf Stunden O an der Platte; trotzdem zeigte dieselbe nur 0·77 V. am Elektrometer.

Aus diesem Grunde versuchte ich es mit Ausglühen der Platte in der Gebläseflamme; dadurch aber wurde die entgegengesetzte Wirkung erzielt. Die Elektrode verhielt sich viel stärker elektro-negativ als sie ursprünglich gewesen; es ergaben sich Werthe, welche zwischen 1·5 und 1·6 V. lagen.

Ich habe den Werth von 1·43 V. als Basis für die Berechnung der Polarisationen (Pd+O/Pd und Pd/Pd+H) gewählt.

Die Gesammtpolarisation wird sich mit Sicherheit angeben lassen, da stets dafür Sorge getragen wurde, dass die beiden Platten zu Beginn jeder Versuchsreihe gleichwerthig waren. Anders verhält es sich jedoch mit den Einzelpolarisationen, welche die Superposition der Anfangsdifferenzen bilden.

1.) e. K. = 1·10 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Pd + O/Pd =	0·58	—	0·67	—	0·74	—	0·76	—	0·77
Pd/Pd + H =	—	0·47	—	0·39	—	0·35	—	0·34	—

	9·5m	10·5m	11·5m	12·5m	14m	16m	28m	30m	3h	3h15m
Pd + O/Pd =	—	0·77	—	0·77	—	0·77	—	0·77	0·78	0·78
Pd/Pd + H =	0·34	—	0·33	—	0·33	—	0·33	—	0·32	0·32

Die O-Polarisation nimmt anfänglich zu, die H-Polarisation um denselben Werth ab; die Summe beider kommt der polarisirenden Kraft genau gleich.

Insoferne befindet sich der Versuch in Übereinstimmung mit der von Fromme[1] gemachten Beobachtung. Auf eine Übereinstimmung der Verhältnisszahl beider Polarisationen kann nach dem oben Gesagten kein besonderes Gewicht gelegt werden, da Fromme als Vergleichselektrode ebenfalls Pd in verdünnter Schwefelsäure gewählt hat.

[1] C. Fromme, ibidem, S. 320.

2.) e. K. = 2·30 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	7·5m	8·5m
Pd + O/Pd =	0·98	—	1·04	—	1·06	—	1·08	—	1·08
Pd/Pd + H =	—	0·70	—	0·70	—	0·70	—	0·70	—

	10·5m	20m	22m	24m	26m	3h35m	3h37m	3h45m	3h47m
Pd + O/Pd =	—	1·09	—	1·09	—	—	1·10	—	1·10
Pd/Pd + H =	0·70	—	0·70	—	0·70	0·78	—	0·78	—

Die Gesammtpolarisation ist in langsamem Ansteigen begriffen; sie beträgt nach 2·5 Min. 1·74, nach 10 Min. 1·78 und nach mehreren Stunden 1·83 V.

An der Anode wurde gleich nach Stromschluss Gas entwickelt, von der Kathode sämmtliches absorbirt. Nach dreistündiger Elektrolyse hatte sich die letztere — trotz ihrer bedeutenden Dicke — bedeutend gekrümmt.

Die H-Polarisation betrug 1 Min. nach Öffnen des Stromes 0·70 V. und nach 18 Stunden 0·68 V.

Die O-Polarisation nahm folgenden Verlauf:

0m	2m	4m	6m	19m	66m	84m	18h
0·91	0·82	0·80	0·80	0·79	0·78	0·77	0·05

3.) e. K. = 3·3 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	8·5m	9·5m	10·5	11·5m
Pd + O/Pd =	1·03	—	1·06	—	1·06	—	1·06	—	1·07
Pd/Pd + H =	—	0·73	—	0·74	—	0·75*	—	0·74	—

	14m	16m	20m	22m	28m	30m	45m	47m	80m	82m
Pd + O/Pd =	—	1·07	—	1·06	1·06	—	1·05	—	1·01	—
Pd/Pd + H =	0·75	—	0·76	—	—	0·76	—	0·77	—	0·79

* Beginn der Gasabgabe.

4.) e. K. = 5·5 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	14m
Pd + O/Pd =	1·02	—	1·02	—	1·02	—	1·03
Pd/Pd + H =	—	0·74	—	0·75	—	0·76	—

	16m	18m	20m	70m	72m
Pd + O/Pd =	—	1·04	—	1·04	—
Pd/Pd + H =	0·77	—	0·78	—	0·78

Die Reihen 3) und 4) können als gleichwertig angesehen werden. Die Gesammtpolarisation beträgt 1·76 V. nach kurz, 1·80—1·82 nach längere Zeit vorher erfolgter Schliessung der Kette. Dieselbe hat ihren Maximalwerth bereits bei e. K. = 2·3 V. erreicht. Die Anode wird durch Bildung von Palladiumschwarz chemisch verändert.

6. Die Polarisation des Platins.

Verwendet wurden Plattenelektroden von 2·5 Ctm. Länge, 1·8 Ctm. Breite, 0·04 Mm. Dicke. Die Anfangspotentialdifferenzen zu Zn schwankten im Intervalle von 1·53 bis 1·58 V. und wurden nur wenig von der Säure beeinflusst. Aus diesem Grunde konnten zur Bestimmung der Polarisationen (Pt+O/Pt und Pt/Pt+H) die jeweiligen Anfangsdifferenzen verwendet werden.

1.) e. K. = 1·12 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	6m	8m	10m	11m
Pt + O/Pt =	0·42	—	0·47	—	0·50	—	0·56	—	0·51
Pt/Pt + H =	—	0·68	—	0·62	—	0·58	—	0·53	—

	12m	14m	16m	18m	20m	22m	24m	26m	28m
Pt + O/Pt =	—	0·62	—	0·63	—	0·62	—	0·63	—
Pt/Pt + H =	0·51	—	0·45	—	0·47	—	0·49	—	0·48

	30m	54m	56m	60m	62m	90m	92m
Pt + O/Pt =	0·63	0·65	—	0·65	—	0·65	—
Pt/Pt + H =	—	—	0·46	—	0·46	—	0·47

Die Gesammtpolarisation ist wieder identisch mit e. K. Die Methode zeigt sich mithin in diesen Fällen der von Fuchs angegebenen als vollkommen ebenbürtig.

Die O-Polarisation ist — von einem Rückgange bei 11 Min. abgesehen — ähnlich wie bei Au in stetiger Zunahme, die H-Polarisation in Abnahme begriffen. Das Verhältniss beider Polarisationen ändert sich conform dem von Fromme[1] am luftleeren Voltameter beobachteten.

---

[1] C. Fromme, Wied. Ann., 29, S. 503, Tab. 1, 1886.

2.) e. K. = 2·2 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	5m	6·5m	7·5m	8·5m	9·5m
Pt + O/Pt =	0·97	—	0·99	—	1·00	—	1·00	—	1·00
Pt/Pt + H =	—	0·89	—	0·88	—	0·88	—	0·88	—

	11·5m	14m	16m	18m	20m	47m	49m	3h20m	3h22m
Pt + O/Pt =	—	1·00	—	1·02	—	1·01	—	0·97	—
Pt/Pt + H =	0·89	—	0·89	—	0·89	—	0·90	—	0·90

3.) e. K. = 3·3 V.

	1·5m	3m	5m	7m	9m	11m	13m	15m
Pt + O/Pt =	0·99	—	1·01	—	1·03	—	1·03	—
Pt/Pt + H =	—	0·89	—	0·90	—	0·89	—	0·90

	17m	42m	44m	60m	62m
Pt + O/Pt =	1·03	1·03	—	1·03	—
Pt/Pt + H =	—	—	0·90	—	0·90

4.) e. K. = 4·4 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	14m
Pt + O/Pt =	0·97	—	0·97	—	1·00	—	1·00	—
Pt/Pt + H =	—	0·91	—	0·91	—	0·91	—	0·90

	16m	18m	20m	40m	42m
Pt + O/Pt =	1·00	—	1·00	1·00	—
Pt/Pt + H =	—	0·89	—	—	0·90

Die Reihen 2) bis 4) sind fast vollkommen gleichwerthig. Das Maximum der Polarisation beträgt 1·9 V. und wird von einem Strome mit der elektrischen Kraft von 2·2 V. erreicht.

5.) e. K. = 7·7 V.

	0·5m	1·5m	2·5m	3·5m	4·5m	5·5m	6·5m	12m
Pt + O/Pt =	0·94	—	0·96	—	0·96	—	0·97	—
Pt/Pt + H =	—	0·90	—	0·90	—	0·91	—	0·92

	14m	16m	18m	20m
Pt + O/Pt =	0·97	—	0·95	—
Pt/Pt + H =	—	0·92	—	0·93

Diese Reihe wurde noch angefügt, weil sie beweist, dass bei einer Stromintensität, welche über die für das Maximum der Polarisation erforderliche hinausgeht, wieder eine Abnahme der

O-Polarisation eintritt, welche zwar nicht bedeutend, sich der Beobachtung doch nicht entziehen kann.

Das Gleiche gilt für Pd und in noch auffallenderer Form für Au.

Da die O-Polarisation gleich nach Stromschluss mit geringeren Werthen einsetzt, so kann die Ursache wohl nicht in einer Diffusion des reichlicher entwickelten H zur Anode liegen; es könnte vielmehr angenommen werden, dass der lebhafter ausgeschiedene O die Anode weniger gleichmässig bedeckt als der sparsam entwickelte.

Die H-Polarisation hingegen kann bei Pt als unveränderlich angesehen werden; bei Pd und besonders bei Au ist die Dauer der Entwicklung der massgebendste Factor.

Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper.

Von J. Horbaczewski.

Im Anschlusse an meine früheren Mittheilungen über Harnsäure[1], [2], [3] erlaube ich mir, im Nachfolgenden weitere Versuche über die künstliche Darstellung der Harnsäure und über die Constitution derselben mitzutheilen.

I. Entstehung der Harnsäure aus Trichlormilchsäure und Harnstoff.

In der letzten Mittheilung[3] wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Harnsäure sich voraussichtlich auch aus Trichlormilchsäure und Harnstoff bilden wird, nachdem dieselbe aus Trichlormilchsäureamid und Harnstoff erhalten wurde. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Es wurde Trichlormilchsäure nach den Angaben von Pinner[4] durch Behandlung von Trichlorcyanid mit gasförmiger Salzsäure dargestellt und mit überschüssigem Harnstoff, ebenso wie das Trichlormilchsäureamid geschmolzen. Dabei wurde Harnsäure erhalten. Die Isolirung und Reinigung derselben geschah ebenso, wie es in der erwähnten Mittheilung angegeben ist. Die gereinigte Harnsäure zeigte alle

---

[1] Synthese der Harnsäure. Sitzungsber. d. k. Akad. Bd. 86, II. Abth., Nov.-Heft.

[2] Über künstliche Harnsäure und Methylharnsäure. Diese Sitzungsber. Bd. 91, II. Abth., Mai-Heft.

[3] Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure. Diese Sitzungsber. Bd. 95, II. Abth., April-Heft.

[4] Berlin. Ber. Bd. 17, S. 1997.

Eigenschaften der natürlichen Harnsäure. Diese Reaction mit Trichlormilchsäure verläuft im Grossen und Ganzen wie diejenige mit Trichlormilchsäureamid — nur ist die Isolirung und Reinigung der Harnsäure viel schwieriger, weil die Schmelzen stärker gefälbt sind und die Ausbeute an Harnsäure ist viel schlechter als aus Trichlormilchsäureamid, so dass nur sehr geringe Mengen von Harnsäure erhalten werden. Diese Thatsache steht offenbar mit der Zusammensetzung der beiden Verbindungen im Zusammenhange, worauf schon früher hingewiesen wurde.

Über diese Reaction ist weiter nichts zu bemerken, da sich auf dieselbe das in der letzten Mittheilung Gesagte bezieht.

II. Entstehung der Harnsäure aus Glycocoll und der Methylharnsäure aus Sarcosin.

Um den Verlauf dieser schon vor längerer Zeit mitgetheilten Reactionen näher kennen zu lernen, wurden nachfolgende Versuche, die zum Theile noch im Laboratorium des Herrn Prof. E. v. Ludwig in Wien angestellt wurden, vorgenommen:

1. Monochloressigsäure wurde mit einem grossen Überschusse von Harnstoff ebenso wie Glycocoll geschmolzen und die Schmelze wurde so lange vorsichtig erhitzt, bis dieselbe entweder fest oder sehr stark trübe wurde. Sie enthielt geringe Mengen von Harnsäure. Die Reaction verlief ähnlich wie mit Glycocoll, nur waren die Schmelzen stark braun gefärbt. Die Isolirung und Reinigung der Harnsäure war schwierig, die Ausbeute war ungünstiger, als bei der Glycocoll-Reaction, so dass nur sehr geringe Mengen von Harnsäure erhalten wurden. Die Bildung der Harnsäure aus Monochloressigsäure und Harnstoff erklärt sich dadurch, dass entweder aus der Monochloressigsäure durch Einwirkung des bei der Reaction aus dem Harnstoff entstehenden Ammoniaks Glycocoll sich bildet, oder dass das Chlor die Rolle der NH_2-Gruppe des Glycocolls übernimmt, wie das aus den nachfolgenden Auseinandersetzungen erhellt.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier bemerkt, dass die in diesem Falle, sowie bei den nachfolgenden Reactionen erhaltene Harnsäure, respective Methylharnsäure in derselben Weise isolirt, gereinigt und identificirt wurde, wie es in den

letzten zwei eingangs erwähnten Mittheilungen näher angegeben ist.

2. Methylhydantoin wurde mit Harnstoff geschmolzen. Es ist bekannt, dass man beim Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff Hydantoin (respective Hydantoinsäure)[1] und beim Erhitzen von Sarcosin mit Harnstoff Methylhydantoin[2] erhält. Es war daher wahrscheinlich, dass sich diese Verbindungen bei der Entstehung der Harnsäure aus Glycocoll, respective der Methylharnsäure aus Sarcosin als intermediäre Producte bilden und es wurde daher versucht, beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Harnstoff die Harnsäure, respective die Methylharnsäure zu erhalten. Da die Darstellung des Methylhydantoins viel einfacher ist und die Bildung der Methylharnsäure aus demselben und dem Harnstoff leicht erfolgt, so wurden Versuche nur mit demselben ausgeführt. Es wurde Methylhydantoin mit überschüssigem Harnstoff, ebenso wie das Sarcosin auf höhere Temperatur erhitzt und aus der Schmelze wurde Methylharnsäure erhalten. Diese so erhaltene Methylharnsäure lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

---

[1] Heintz Ann. Ch. Ph. 133, Griess, Berl. Ber. 2, S. 106.

[2] Huppert Ber. Berl. 6, S. 1278.

Da über die Darstellung des Methylhydantoins aus Sarcosin und Harnstoff gar keine näheren Angaben existiren, so will ich über dieselbe kurz mittheilen, dass sich das folgende Verfahren als zweckmässig erwiesen hat: Sarcosin und Harnstoff [1 Mol. : 1 Mol.] wurden durch etwa drei Stunden im offenen Gefässe in einem gewöhnlichen Trockenkasten auf 130° C. erhitzt. Die Schmelze erstarrte nach dem Erkalten vollständig und krystallinisch. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die Krystallmasse wurde auf poröse Thonplatten gestrichen und nach dem Absaugen der Mutterlauge in wenig starkem Alkohol in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten der heissen alkoholischen Lösung schieden sich farblose, prismatische Krystalle von reinem Methylhydantoin ab, die einen Schmelzpunkt von 156° C. zeigten [Salkowski, Berl. Ber. 7, 119 fand den Schmelzpunkt des Methylhydantoins auch bei 156° C.] und bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferten: 0.1258 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 26·8 CC. Stickstoff, gemessen bei 12° C. und 738·5 Mm. Barometerstand = 24·57%

	Berechnet für $C_4N_2H_6O_2$		Gefunden
N.....	24·56%	—	24·57 %

1. 0·0846 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 22·85 CC. Stickstoff, gemessen bei 15·5° C. und 740 Mm. Barometerstand = 30·71% Stickstoff.

2. 0·1090 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 0·0387 Grm. Wasser, entsprechend 0·00437 Grm. Wasserstoff = 3·90% und 0·1583 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·04317 Grm. Kohlenstoff = 39·60%.

	Berechnet	Gefunden
N	30·77%	30·71%
C	39·56	39·60
H	3·30	3·90

Die Ausbeute an Methylharnsäure ist wie aus Sarcosin.

3. Methylhydantoin wurde mit Biuret geschmolzen. Beim Erhitzen von Harnstoff auf höhere Temperatur bildet sich bekanntlich Biuret. Es war daher möglich, dass bei der Harnsäure-, respective Methylharnsäure-Bildung aus Glycocoll, respective Sarcosin als zweites Zwischenproduct neben dem Hydantoin, respective Methylhydantoin das Biuret entsteht, und es wurde aus diesem Grunde Methylhydantoin mit Biuret geschmolzen. Auch bei dieser Reaction wurde ein positives Resultat erzielt, indem Methylharnsäure erhalten wurde. Die Reaction wurde folgendermassen ausgeführt: Es wurde Methylhydantion mit Biuret (im Verhältnisse von 1 Molekül : 1 Molekül) gemischt und im Metallbade auf 215°—220° C. erhitzt. Das Gemisch lieferte eine ganz klare und farblose Schmelze, die anfangs sehr reichlich, später weniger Amoniak entwickelte und sich allmälig trübte. Beim weiteren Erhitzen wurde dieselbe schliesslich ganz fest. Sie enthielt Methylharnsäure. Aus 10 Grm. Methylhydantoin und der entsprechenden Menge von Biuret wurde 1 Grm. reiner Methylharnsäure erhalten.

Die Analyse dieser Methylharnsäure lieferte folgende Zahlen:

1. 0·1215 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 33·4 CC. Stickstoff, gemessen bei 21·4° C. und 746 Mm. Barometerstand = 30·64% Stickstoff.

2. 0·1304 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 0·0448 Grm. Wasser, entsprechend 0·004977 Grm. Wasserstoff = 3·81% und 0·1888 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·0515 Grm. Kohlenstoff = 39·49%.

	Berechnet	Gefunden
N.....	30·77%	30·64%
C.....	39·56	39·49
H.....	3·30	3·81

4. Methylhydantoin wurde mit Allophansäureester geschmolzen. Es wurde Methylhydantoin mit Allophonsäure-Amyl- oder-Äthylester, im Verhältnisse von 1 Molekül : 1 Molekül gemischt und in einem Retörtchen im Metallbade auf 215° C. erhitzt. Es destillirte der Alkohol ab, die Schmelze trübte sich und wurde schliesslich fest. Sie enthielt Methylharnsäure, jedoch war die Ausbeute an dieser gering und viel schlechter als bei der Reaction mit Biuret.

5. Es wurde versucht, aus Hydantoin, respective Methylhydantoin und Cyansäure Harnsäure, respective Methylharnsäure zu erhalten, jedoch führten diese Versuche wenigstens vorläufig zu keinem zweifellosen Resultate. Als nämlich gasförmige Cyansäure über geschmolzenes Hydantion oder Methylhydantion geleitet wurde, oder Methylhydantion in geschmolzenes cyansaures Kali eingetragen, oder mit diesem letzteren im zugeschmolzenen Rohre auf 215—230° C. erhitzt wurde, war es zwar zuweilen, aber nicht immer möglich, aus den Reactionsproducten eine Spur von einem Körper zu isoliren, der die Murexidreaction gab und wahrscheinlich Harnsäure war; es ist aber nicht gelungen, soviel Materiale darzustellen, um die Harnsäure, respective Methylharnsäure als solche sicher erkennen zu können. Diese Versuche müssen daher noch wiederholt werden.

Bei näherer Betrachtung der oben mitgetheilten Reactionen kommt man zu folgenden Schlüssen über die Constitution der Harnsäure;

Die Bildung der Methylharnsäure aus Methylhydantoin und Allophansäure-Ester erfolgt nach der Gleichung:

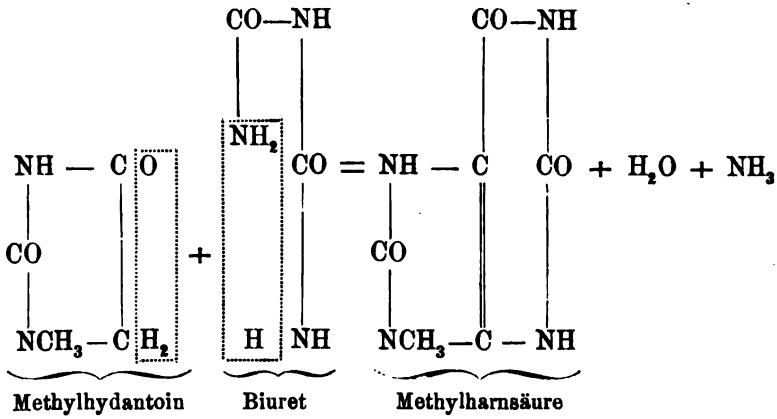
$$\underbrace{C_4N_2H_6O_2}_{\text{Methylhydantoin}} + \underbrace{C_2H_3N_2O_3 \cdot C_5H_{11}}_{\text{Allophansäureamylester}} =$$

$$\underbrace{C_6H_6N_4O_3}_{\text{Methylharnsäure}} + \underbrace{C_5H_{11}OH}_{\text{Amylalkohol}} + H_2O$$

Bei der Reaction mit Biuret wird statt Amylalkohol Amoniak abgeschieden nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4N_2H_6O_2}_{\text{Methylhydantoin}} + \underbrace{C_2H_5N_3O_2}_{\text{Biuret}} = \underbrace{C_6H_6N_4O_3}_{\text{Methylharnsäure}} + H_2O + NH_3$$

Schematisch kann man sich diese Reactionen nur in folgender Weise darstellen:

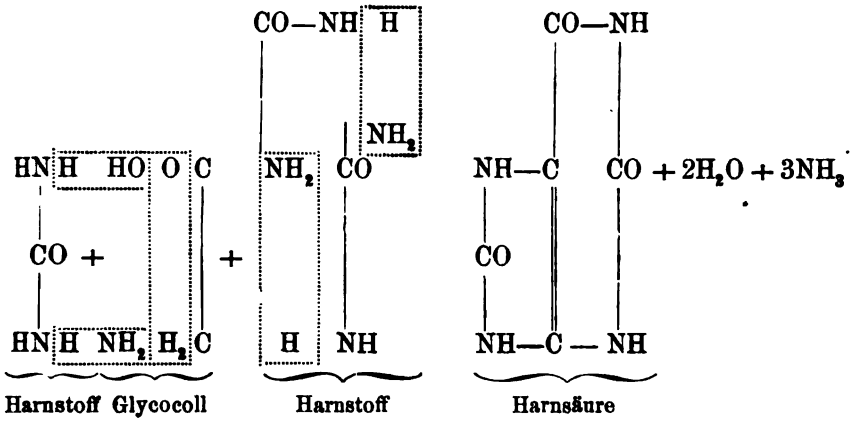


während bei der Allophonsäureester-Reaction an die Stelle von Amoniak der Alkohol zu setzen ist. Es führen daher diese Reactionen nothwendigerweise zur Harnsäureformel von Medicus und erklären vollständig die Bildung der Harnsäure aus Glycocoll und der Methylharnsäure aus Sarcosin, welche Reactionen auf den ersten Blick etwas schwieriger verständlich erscheinen mögen.

Aus Glycocoll und Harnstoff bildet sich die Harnsäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_2H_5NO_2}_{\text{Glycocoll}} + \underbrace{3CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_5H_4N_4O_3}_{\text{Harnsäure}} + 2H_2O + 3NH_3$$

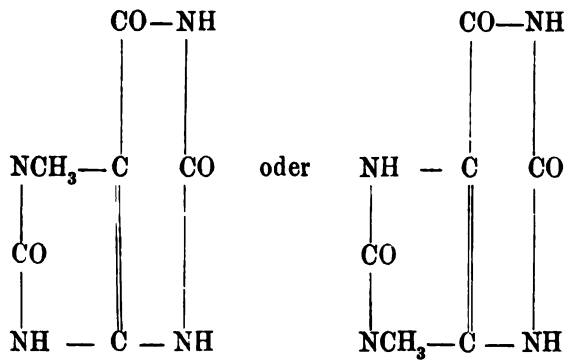
und nach dem Schema:



während die Methylharnsäure aus Sarcosin und Harnstoff nach folgender Gleichung sich bildet:

$$\underbrace{C_3O_2H_6N}_{\text{Sarcosin}} + \underbrace{3CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_6H_8N_4O_3}_{\text{Methylharnsäure}} + 2H_2O + 3NH_3$$

Die Formel dieser Methylharnsäure muss vorläufig noch unentschieden bleiben, da aus den vorliegenden Versuchen kein Schluss auf die Stellung der Methylgruppe gemacht werden kann und daher zwei folgende Formeln möglich sind:



Während die Reactionen mit Trichlormilchsäureamid und mit Trichlormilchsäure die Harnsäure als ein Harnstoff-Derivat

der Acrylsäure erscheinen lassen, weisen die eben besprochenen Reactionen darauf hin, dass man die Harnsäure auch als ein Cyansäure-Hydantoin-Derivat auffassen kann. Nach diesen Reactionen ist die Entstehung des Hydantoins und des Glycocolls bei der Zersetzung der Harnsäure sehr leicht verständlich und erscheint in einem anderen Lichte, als man anzunehmen geneigt war.

Die beiden oben mitgetheilten Bildungsweisen der Harnsäure bieten auch ein Interesse bei der Beurtheilung der Frage nach der Entstehung der Harnsäure im Thierkörper, die vorläufig allerdings noch ziemlich dunkel ist.

Nach den Versuchen von Minkowski[1], der nach der Exstirpation der Leber bei Gänsen das Auftreten reichlicher Mengen von Milchsäure und von Ammoniak, dagegen eine sehr bedeutende, parallel einherschreitende Verminderung der Harnsäure im Harne dieser Gänse beobachtete, kann man sich mit Minkowski vorstellen, dass die Harnsäure im Organismus der Gänse aus Milchsäure und Ammoniak sich bildet. An diese Versuche lassen sich die Versuche vom Verfasser und von Kaněra[2] über den Einfluss von Glycerin auf die Harnsäureausscheidung beim Menschen anreihen. Bei denselben wurde constatirt, dass sich beim Menschen nach Einnahme von Glycerin eine sehr merkliche Vermehrung der durch den Harn ausgeschiedenen Harnsäure einstellte. Es ist möglich, dass sich in diesem Falle die Harnsäure aus Glycerin (und Harnstoff oder Ammoniak) gebildet hat.

Diese beiden Bildungsweisen der Harnsäure im Thierkörper aus Milchsäure und aus Glycerin, die vorläufig allerdings noch nicht sicher bewiesen sind, weil die erwähnten Versuche auch eine andere Deutung zulassen, wären nach der oben mitgetheilten Synthese der Harnsäure aus Trichlormilchsäureamid und aus Trichlormilchsäure leicht verständlich und ganz gut möglich.

---

[1] Über den Einfluss der Leberexstirpation auf den Stoffwechsel. Arch. f. exp. Pathol. und Pharmakol. Bd. 21.

[2] Sitzungsber. d. k. Akad. Bd. 93, II. Abth., April-Heft.

Jedenfalls ist man schon jetzt berechtigt, an eine solche Bildungsweise der Harnsäure im Thierkörper zu denken.

Auch die zweite Synthese der Harnsäure aus Glycocoll und Harnstoff verdient bei der Beurtheilung der Frage nach der Entstehung der Harnsäure im Thiertheile Berücksichtigung, weil eine dieser Synthese analoge Bildungsweise der Harnsäure im Thierkörper, das ist eine Harnsäurebildung aus Glycocoll direct, nicht unmöglich ist.

v. Knieriem[1] hat nachgewiesen, dass das Glycocoll im Organismus der Vögel sich zum grössten Theile in Harnsäure umwandelt und in Form dieser letzteren Verbindung durch den Harn ausgeschieden wird.

Beim Menschen beobachtete Verfasser ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie beim Vogel v. Knieriem constatirte, nur entsprechend dem Verhalten des Säugethierorganismus insoferne andere, als sich beim Menschen nach Einnahme von Glycocoll eine nur geringe Harnsäurevermehrung im Harne einstellte und demnach nur wenig Harnsäure aus Glycocoll entstand, da der grösste Theil desselben offenbar in Harnstoff umgewandelt wurde.

Aus diesen Versuchen kann allerdings kein Schluss gezogen werden, dass das Glycocoll sich direct in Harnsäure umwandelt, weil es möglich ist, dass dasselbe zuvor in Ammoniak zerfällt und dass dieses letztere zum Aufbau der Harnsäure dient. Die übrigen Versuche von v. Knieriem, sowie von anderen Forschern, nach welchen es bekannt wurde, dass nicht nur Glycocoll, sondern auch andere Amidosäuren, Taurin und Ammonsalze sich im Vogelorganismus in Harnsäure umwandeln, scheinen für diese Ansicht zu sprechen.

Bedenkt man aber anderseits, dass die Bildung von Hydantoinsäure und von Hydantoin aus Glycocoll (und Harnstoff oder Cyansäure) nach Analogie der von Salkowski und Anderen constatirten Entstehung der Uramidosäuren im Thierleibe leicht möglich ist und dass die Harnsäurebildung aus Hydantion (unter

[1] Zeitschr. f. Biologie, Bd. 13, S. 36.

Zutritt von Harnstoff oder Cyansäure) auch möglich ist, so kann man eine solche Bildungsweise der Harnsäure wenigstens vorläufig keineswegs als unmöglich bezeichnen und ganz ausser Acht lassen.

Allerdings könnten nur weitere Versuche in dieser Richtung die nothwendigen Aufschlüsse geben, ob dem Glycocoll, welches jedenfalls als normales Stoffwechselproduct betrachtet werden muss, eine besondere Bedeutung bei der Harnsäurebildung im Thierkörper zukommt.

Über die Einwirkungen von Schwefelsäure auf Chinolin.

Von Georg v. Georgievics.

(Aus dem Laboratorium des Professors Skraup an der Wiener Handelsakademie.)

Schon Lubavin[1] hat durch Erhitzen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur eine Chinolinsulfosäure dargestellt.

Die Reaction ist von La Coste[2], sowie von Bedall und O. Fischer[3] genauer untersucht worden; durch Überführung der Sulfosäure in das Cyanid kamen die genannten Forscher zu dem Resultat, dass sie nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier isomerer Säuren ist, von denen die eine Orthoverbindung, die zweite ein sogenanntes Metaderivat sei.

Auch fanden sie, dass der Verlauf der Sulfonirung von der Temperatur insofern auch abhängt, dass bei 100° fast ausschliesslich Orthoverbindung bei 140—150° mehr von der Metasäure entsteht. Die erste Verbindung, ist darnach die labilere und geht bei erhöhter Temperatur in die zweite, stabilere über.

Es schien nicht ohne Interesse, das Chinolin anstatt mit rauchender, mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu sulfoniren und die Reaction bei sehr hoher Temperatur zu vollziehen. In dieser Richtung ausgeführte Versuche führten zu einem ziemlich überraschenden Resultat.

Ein Theil ganz reines synthetisches Chinolin wird mit der siebenfachen Menge englischer Schwefelsäure durch 8 Stunden auf 300° erhitzt.

Beim Einwerfen der abgekühlten Reactionsmasse in Wasser tritt völlige Lösung ein, aus welcher nun der grösste Theil der

---

[1] Liebig's Annalen. 155. 213.

[2] Ber. XV, 196.

[3] Ebend. XV, 683.

Schwefelsäure mit Ätzbaryt ausgefällt wird. Filtrat und Waschwässer vom abgeschiedenen Baryumsulfat stark concentrirt scheiden nach einigem Stehen den grössten Theil der entstandenen Sulfonsäure ab; die Mutterlauge wird nun wieder durch Ausfällen mit Ätzbaryt von der Hauptmenge der Schwefelsäure befreit und gibt dann eine zweite Krystallisation derselben Sulfonsäure, schliesslich wird durch theilweises Neutralisiren mit Ammoniak ein weiterer Antheil erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 60 Procent der theoretischen, mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser liefert die Substanz vollständig farblos.

Sie ist Parachinolinsulfonsäure, wie nachstehende Versuche zeigen.

0·22 Grm. Trockensubstanz gaben 0·4147 Grm. CO_2 und 0·0634 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_9H_7NSO_3$	Gefunden
C	51·41 Procent	51.67 Procent
H	3·20 „	3·35 „

0·1104 Grm. des bei 120° getrockneten Barytsalzes gaben 0·0464 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	24·77 Procent	24·71 Procent

Die Sulfonsäure geht in Form des Barytsalzes mit Cyankalium destillirt in ein festes Nitril über, das den Schmelzpunkt 131 hat, sich in Salzsäure mit rother Farbe löst, daher Paracyanchinolin[1] ist.

Dieses mit concentrirter Salzsäure verseift, liefert eine Monocarbonsäure des Chinolins, die zwischen 280—290° schmilzt, in Wasser sehr schwer löslich ist und deren Ammonsalz mit Chlorbaryum fast augenblicklich eine weisse krystallinische Fällung, mit Chlorcalium aber erst nach längerer Zeit liefert, mit Kupferacetat einen grünlichblauen Niederschlag gibt, desshalb Parachinolinbenzcarbonsäure[2] ist.

Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Ätzkali tritt schon bei 135° Reaction ein, die aber erst bei 180° zu Ende geführt werden kann.

[1] Fischer und Willmack, Ber. XVII, 400.

[2] Skrapu, Monatshefte f. Chem. II, 526.

Die von Bedall und Fischer[1] empfohlenen Verhältnisse sind hier nicht anwendbar, da wenn sie eingehalten werden, fast kein Chinophenol entsteht, man erhält es aber in reichlicher Menge, wenn mit der achtfachen Menge Ätzkali erhitzt, die oben angegebene Temperatur eingehalten und nach dem Lösen in Wasser und genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt wird.

Das so erhaltene Phenol zeigte den Schmelzpunkt 193.

0·1739 derselben lieferten 0·4767 Grm. CO_2 und 0·0758 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_9H_7NO	Gefunden
C	74·66	74·48
H	4·84	4·83

Es ist demnach *p*-Oxychinolin und liefert es auch mit Kupferacetat die charakteristische violette Fällung.

Aus alledem geht hervor, dass beim Erhitzen von Chinolin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 300° in sehr guter Ausbeute Parachinolinsulfosäure entsteht. Bei dieser Temperatur konnte eine isomere Sulfosäure nicht beobachtet werden, nach dem Erhitzen auf bloss 250° aber enthielt das Reactionsproduct auch Orthochinolinsulfosäure, da in der Kalischmelze Orthooxychinolin nachweisbar ist.

Die Beobachtung von Bedall und Fischer über die Umlagerung der Chinolinsulfosäure erhält durch meine Versuche Bestätigung und Erweiterung. Ob unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nicht auch kleine Mengen von Meta-Chinolinsulfosäure entstehen, vermag ich nicht zu entscheiden, jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, dass von den bekannten Chinolinbenzsulfonsäuren die Orthoverbindung die unbeständigste, die Paraverbindung die stabilste ist.

Die Thatsache, dass bei der Sulfonirung des Chinolins die Parastellung des Benzolrings besetzbar ist, hat desshalb einige Bedeutung, weil die Nitrirung blos das Ortho- und Anaderivat liefert.

[1] Ber. XIV, 442.

Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline.

Von **Julian Freydl.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Skraup an der k. k. technischen Hochschule in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Bei der Nitrirung des Chinolins entsteht ausser dem von Königs[1] beschriebenen Mononitroproduct, das in Folge seiner Überführbarkeit in *o*-Oxychinolin ein Orthoderivat ist, ein isomerer Nitrokörper, den Laiblin schon vor mehreren Jahren isolirt hat und den später auch Th. Kramer[2] in einer Dissertation beschreibt.

Er liefert mit Zinn und Salzsäure reducirt ein Amidochinolin, das identisch ist mit jenem, das Riemerschmiedt[3] aus demselben β-Oxychinolin dargestellt hat, welches nach Verwandlung in Cyanchinolin in jene Chinolinbenzcarbonsäure übergeführt wurde, die Skraup und Schlosser[4] als *m*-Carbonsäure zuerst beschrieben und die Skraup und Brunner[5] als ana-Carbonsäure festgestellt haben. Von Umlagerungen abgesehen, mussten alle die genannten Chinolinderivate der ana-Reihe zugewiesen werden.

Nachdem aber die meisten Reactionen, die solchem Schlusse zu Grunde liegen, bei höherer Temperatur verlaufen und Umlagerungen um so leichter eintreten können, als O. Fischer[6] bei Überführung reiner *o*-Chinolinsulfosäure in das Nitril sie

---

[1] Ber. 12, 450.

[2] Inauguraldisseration Freiburg 1885.

[3] Ber. 16, 725.

[4] Monatshefte f. Chem. 2, 526.

[5] Ebend. 7, 139.

[6] Ber. 17, 1980.

thatsächlich beobachtet hat, muss die Constitution der oben angeführten β-Chinolinderivate insolange zweifelhaft bleiben, bis glatt und bei niederer Temperatur verlaufende Processe sie bestätigen.

In dieser Richtung habe ich versucht, die Stellung des β-Amidochinolins ausser Zweifel zu stellen; das von mir verwendete Material ist seinerzeit von H. Laiblin dargestellt und mir von Prof. Skraup freundlichst überlassen worden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt erhielt ich es in vollkommen farblosen Blättchen, während Riemerschmiedt es als gelblich beschreibt, die aber alle sonst beschriebenen Eigenschaften, so auch den Schmelzpunkt 109—110, besassen.

β-Cyanchinolin.

Je 3 Grm. β-Amidochinolin mit 2 Mol. Salzsäure in 90 CC. Wasser gelöst und mit 1 Mol. Natriumnitrit (in 15% Lösung) vermischt, gehen in das Diazochlorid über, das erst nach einigem Stehen in prächtig rothen Krystallfäden ausfällt. Unmittelbar nach erfolgter Diazotirung wurde zu heisser Kupfercyanürlösung ($8 \cdot 06 CuSO_4 + 5H_2O$ und 9 Grm. KCN) allmälig zugetröpfelt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat.

Die erkaltete Lösung von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt, mit Soda stark alkalisch gemacht und mit Äther öfters ausgeschüttelt, gab an diesen ein krystallinisches Product ab, das nach dem Abdestilliren in röthlich gefärbten Nadeln zurückblieb. Kleine Mengen derselben Substanz sind aus dem erwähnten Harz abzuscheiden, in dem dieses in kalter verdünnter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff Kupfer ausgefällt und das mit Soda vermischte Filtrat vom Schwefelkupfer wieder mit Äther ausgeschüttelt wird.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle kann der Körper in vollständig weissen Nadeln erhalten werden, die der Analyse nach ein Cyanchinolin und zu Folge des bei 87° liegenden Schmelzpunktes und ihrer sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft das sogenannte *m*-Cyanchinolin von K. Bedall und O. Fischer sind.

0·1905 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·5425 Grm. CO_2 und 0·0632 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_6NCN$	Gefunden
C.....	77·92	77·63
H.....	3·89	3·71

Mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr durch vier Stunden auf 150—160° erhitzt, geht das Cyanchinolin entsprechend den Angaben von Bedall und Fischer in die Chinolinbenzcarbonsäure über, die aus *m*-Amidobenzoesäure vermittels der Skraup'schen Reaction entsteht und wie schon erwähnt, die ana-Stellung besitzt.

Der eingedampfte Rohrinhalt schied mit Wasser übergossen gelbliche Krystallkörnchen ab, die nach Lösen in Barytwasser, Kochen mit Thierkohle und Zusatz von Essigsäure ausfielen. Die Säure verflüssigte sich bei 320° noch nicht und gab die von Schlosser und Skraup beschriebenen Reactionen, insbesondere die mit Kupferacetat.

0·264 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0·6715 Grm. CO_2 und 0·1040 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$	Gefunden
C.....	69·36	69·35
H.....	4·04	4·35

Nachdem die Sandmeyer'sche Reaction, die ich zur Verwandlung des Amidochinolins in Cyanchinolin benützte, erfahrungsgemäss ohne Umlagerungen verläuft, ist die Constitution des β-Amidochinolins die eines ana-Derivates, und derselben Reihe gehören das β-Nitrochinolin und das β-Oxychinolin an.

Constitution des *m*-Chlorchinolins.

Nach Feststellung der genannten Structurverhältnisse versuchte ich in ähnlicher Art die Constitution jener zwei Chlorchinoline kennen zu lernen, die La Coste[1] aus *m*-Chloranilin vermittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt hat und für welche aus bekannten Gründen nur die ana-, beziehlich die wirkliche meta-Stellung in Betracht kommen, so dass die Constitution der einen Verbindung massgebend für die der zweiten ist.

[1] Ber. 18, 2940.

Je 3 Grm. β-Amidochinolin wurden in salzsaurer Lösung diazotirt und dann in heisse Kupferchlorürlösung zugetröpfelt. Nach beendigter Reaction wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Hiebei ging ein schon im Kühler erstarrendes Öl über, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 32° zeigte, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant blieb.

0·2055 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Kalk geglüht 0·1799 Grm. AgCl.

	Berechnet für C_9H_6ClN	Gefunden
Cl.....	21·71	21·65

Das entstandene Chlorchinolin, dem in Folge seiner Entstehung zweifellos die ana-Stellung zukommt, ist nach seinem Schmelzpunkt identisch mit jenem der zwei von La Coste erhaltenen, das bei 31—32° schmilzt; dem zweiten, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, kommt die meta-Stellung zu.

Es gelang auch unschwer, aus meinem Chlorchinolin das von La Coste beschriebene Chromat und das (früher als α-Nitro *m*-Chlorchinolin bezeichnete) Nitroproduct darzustellen. Obzwar aber die beiden Körper in ihren sonstigen Eigenschaften den Angaben von La Coste entsprachen, konnte ich die von dem genannten Forscher beobachteten Schmelzpunkte nicht wahrnehmen.

Mein Chromat verflüssigte sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 120°, das Nitroproduct bei 140°, während La Coste die Schmelzpunkte 165, beziehlich 185—186 angibt, die merkwürdiger Weise in beiden Fällen um 45° höher liegen.

So auffallend diese Differenz auch ist, so dürfte doch der Schluss, den ich auf die Constitution der zwei Chlorchinoline von La Coste gezogen habe, begründet sein.

Seite

Goldschmidt, Untersuchungen über Papaverin (V. Abhandlung.) 624

Jahoda, Über Pyrenolin 643

— Über Diamidopyren. [Preis: kr. = Pfg.] 650

Hönig u. *Schubert*, Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. (II. Abhandlung.) (Mit 2 Tafeln und 3 Holzschnitten) 653

— Über Lichenin 685

Gerst, Allgemeine Methode zur Berechnung der speciellen Elementenstörungen in Bahnen von beliebiger Excentricität. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] . . . 699

Pomeranz, Über das Cubebin. (I. Abhandlung.) 727

Fink, Über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol. (Vorläufige Mittheilung.) 732

Krasnicki, Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. (Mit 1 Tafel.) 734

Sedlitzky, Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methyläthylessigsäure und Isobuttersäure. (Mit 2 Tafeln.) 746

Luggin, Versuche und Bemerkungen über den galvanischen Lichtbogen. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] 759

v. Ettingshausen, Absolute diamagnetische Bestimmungen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 777

— u. *Nernst*, Über das thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im magnetischen Felde. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] . 787

Klemenčič, Über den Glimmer als Dielektricum. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 807

Arrhenius, Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdsalze des Silbers. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 831

Streintz, Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation. (III. Abhandlung.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 838

Horbaczewski, Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper 849

Georgievics, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 859

Freydl, Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline 862

Preis des ganzen Heftes: 5 fl. 80 kr. = 11 RMk. 60 Pfg.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie, Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie, Physiologie des Menschen und der Thiere, theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlang F. Tempsky (Wien, VII., Breitegasse 8) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile andere Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. BAND. III. und IV. HEFT.

Jahrgang 1887. — October und November.

(Mit 7 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1888.

INHALT

des 3. und 4. Heftes October und November 1887 des XCVI. Bandes II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XX. Sitzung vom 6. October 1887: Übersicht 869

Pick, Über die Integration der Lamé'schen Differentialgleichung. [Preis: 20 kr.= 40 Pfg.] 872

Boltzmann, Über einige Fragen der kinetischen Gastheorie. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 891

v. *Niessl*, Bahnbestimmung des Meteors vom 21. April 1887. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 919

XXI. Sitzung vom 13. October 1887: Übersicht 945

Puluj, Ein Interferenzversuch mit zwei schwingenden Saiten. (Mit 6 Holzschnitten). [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 947

Láska, Zur Theorie der planetarischen Störungen. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 952

XXII. Sitzung vom 20. October 1887: Übersicht 957

Brauner u. *Tomiček*, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure 959

XXIII. Sitzung vom 3. November 1887: Übersicht 981

Miesler, Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemen 983

Schmidt, Über die 26tägige periodische Schwankung der erdmagnetischen Elemente. [Preis: 18 kr. = 36 Pfg.] . . . 989

Tumlirz u. *Krug*, Die Leuchtkraft und der Widerstand eines galvanisch glühenden Platindrahtes. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1007

XXIV. Sitzung vom 10. November 1887: Übersicht 1023

Bobek, Über das Maximalgeschlecht von windschiefen Flächen gegebener Ordnung 1024

Puschl, Über die Zusammendrückbarkeit der Gase und der Flüssigkeiten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1028

Adler, Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 1036

XXV. Sitzung vom 17. November 1887: Übersicht 1056

Holetschek, Über die Bahn des Planeten (111) Ate. (III. Theil.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 1058

Anton, Specielle Störungen und Ephemeriden für die Planeten (114) Cassandra und (154) Bertha. [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 1089

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. = 4 RMk.

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. Band. III. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY.

XX. SITZUNG VOM 6. OCTOBER 1887.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Hofrath Dr. J. Stefan führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen.

Zugleich macht der Vorsitzende die erfreuliche Mittheilung, dass nun auch Se. Excellenz der Herr Präsident der Akademie Ritter v. Arneth wieder in bestem Wohlsein nach Wien zurückgekehrt ist und dass er den allseitigen Gefühlen Ausdruck zu geben glaube, indem er Sr. Excellenz zur erfolgten Wiedergenesung die Glückwünsche dieser Classe überbringe.

Diese Mittheilung wird mit freudiger Zustimmung zur Kenntniss genommen.

Den Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen periodischen Publicationen dieser Classe vor, und zwar:

Den LIII. Band der Denkschriften, — ferner das III. Heft (März 1887) und das IV. und V. Heft (April—Mai 1887) der II. Abtheilung, dann das Heft I bis V (Jänner—Mai 1887) der III. Abtheilung des XCV. Bandes der Sitzungsberichte — und die Monatshefte für Chemie Nr. VI, VII und VIII (Juni, Juli, August 1887).

Ferner legt der Secretär folgende die diesjährigen Mitgliederwahlen betreffende Dankschreiben vor:

Von Herrn Prof. Dr. Leopold Pfaundler in Innsbruck für seine Wahl zum wirklichen Mitgliede und

von den Herren Professoren Dr. Carl Toldt und Dr. Ernst Fleischl v. Marxow in Wien und Dr. Sigmund v. Wroblewski in Krakau für ihre Wahl zu correspondirenden Mitgliedern im Inlande.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterr. Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1886/7 am Donaustrome stattgehabten Eisverhältnisse.

Das w. M. Herr Prof. L. Boltzmann übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über einige Fragen der kinetischen Gastheorie."

Herr Dr. J. Puluj, Professor an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Ein Interferenzversuch mit zwei schwingenden Saiten".

Das w. M. Herr Regierungsrath E. Mach in Prag übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: „Vorschläge zur Geschossconstruction von E. Mach und P. Salcher."

Der Secretär legt ein von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Nied.-Österr.) eingesendetes versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift führt: „Drehbarer Luftballon."

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Wiederauffindung des Olbers'schen Kometen von 1815 durch Herrn Brooks in Phelps (N. A.)

Ferner überreicht Herr Director Weiss eine Abhandlung von Herrn Prof. G. v. Niessl in Brünn, welche die „Bestimmung der Bahn des Meteors vom 21. April 1887" zum Gegenstande hat.

Herr Prof. Dr. M. Wilckens an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Beitrag zur Kenntniss des Pferdegebisses mit Rücksicht auf die fossilen Equiden von Maragha in Persien."

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

King George, The Species of Ficus of the Indo-Malayan and Chinese Countries. Part I. Palaeomorphe and Urostigma (with 86 Plates.) (Presented by the Gouvernment of Bengal). Calcutta, 1887; folio.

R. Comitato Geologico d'Italia in Rom, Carte Géologique détaillée de l'Italie. Carta geologica 1) della Isola Sicillia 2) dell' Isola d'Elba. 3) Memorie descrittive della Carta geologica d'Italia. Vol. I—II (1886), III (1887. 8°). 4) Relazione sulle Miniere di Ferro dell Isola d'Elba. Roma 1886; 8°.

Sociedad Cientifica „Antonio Alzate" en Mexico, Memorias. Tomo I. Cuaderno núm. 1. Mexico, 1887; 8°.

Zigno, Barone Achille de, Flora fossilis formationis Oolithicae Vol. II (colle tavoli XXV—XLII). Padova, 1873—1885; folio.

— — Due nuovi Pesci fossili della famiglia dei Balistini (con 2 tavole). Napoli, 1884; 4°.

— — Sopra uno Scheletro fossile di Myliobates esistente nel Museo Gazola in Verona (con 1 tavola). Venezia, 1885; folio.

Über die Integration der Lamé'schen Differentialgleichung.

Von Dr. **Georg Alex. Pick**,
Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

In der folgenden Mittheilung beabsichtige ich, an dem einfachen Beispiele der Lamé'schen Differentialgleichung zu zeigen, welche Vortheile die Verwendung der Begriffe und Rechenmethoden der Invariantentheorie auch für die Integration von Differentialgleichungen mit sich bringen kann. Ich führe die Integration jener Gleichung einen Schritt weiter, als sie durch die grundlegenden Arbeiten der Herren Hermite und Brioschi[1] gediehen ist, indem ich für die Integrale endgiltige Ausdrücke in expliciter Form aufstelle.

Der Grundgedanke des Verfahrens ist wesentlich verschieden von jener Inanspruchnahme invariantentheoretischer Hilfsmittel, welche von Herrn Brioschi in den oben citirten Abhandlungen herangezogen worden ist, und besteht darin, die Integrale von Differentialgleichungen selbst als transcendente Covarianten gewisser Grundformen (einer Form vierten Grades in dem behandelten Specialfall) aufzufassen. Es wird dabei nöthig, einige allgemeine Sätze und Regeln aufzustellen, nach welchen sich die symbolische Rechnung mit homogenen Functionen, die nicht rational und ganz sind, zu richten hat.

Im Speciellen kommen dann von Invarianten und Covarianten im gewöhnlichen Sinne Formen zur Verwendung, welche in Herrn Hilbert's Abhandlung „Über einen allgemeinen Gesichtspunkt für invariantentheoretische Untersuchungen im binären Formengebiete“[2] aufgestellt sind. In der That lassen sich die

---

[1] S. Comptes rendus de l'Acad. fr. Bdd. 85, 86, 89, 90, 92 und Ann. di Mat. Bdd. IX, X, XI.

[2] Math. Ann. Bd. XXVIII.

Untersuchungen von Herrn Hilbert zum Theil als Untersuchungen über die Lamé'sche und verwandte höhere Differentialgleichungen deuten, welche sich auf die Fälle erstrecken, wo diese Gleichungen algebraische Integrale besitzen.

§. 1. Covariante Formen der Lamé'schen Differentialgleichung.

Die Lamé'sche Differentialgleichung kann bekanntlich[1] in die Gestalt

$$\frac{d^2v}{du^2} = (l+n(n+1)\mathfrak{p}u).v \tag{1}$$

gesetzt werden, wo l eine beliebige Constante, n eine positive ganze Zahl und $\mathfrak{p}u$ die bekannte, durch die Gleichung

$$u = \int_{\mathfrak{p}u}^{\infty} \frac{ds}{\sqrt{4s^3 - g_2 s - g_3}}$$

definirte Weierstrass'sche Function bedeutet.[2]

Es sei nun $f(x)$ ein ganzes Polynom vierten Grades in x, dessen Invarianten beziehungsweise gerade die Werthe g_2 und g_3 haben. Dann kann man bekanntlich, wenn

$$H(x) = \frac{1}{16}\left(f'(x)^2 - \frac{4}{3}f(x)f''(x)\right)$$

$$T(x) = \frac{1}{2}\left(f(x)H'(x) - f'(x)H(x)\right)$$

gesetzt wird, durch richtige Annahme von x die Gleichungen befriedigen

$$\mathfrak{p}u = -\frac{H(x)}{f(x)}$$

$$\mathfrak{p}'u = -\frac{T(x)}{f(x).\sqrt{f(x)}}$$

---

[1] S. Brioschi, a. d. a. O.

[2] Es ist gut, zu bemerken, dass die Lamé'sche Gleichung schon in dieser Form die Invarianteneigenschaft besitzt.

$$du = \frac{dpu}{p'u} = 2\frac{dx}{\sqrt{f(x)}}.$$

Führen wir diesen Relationen gemäss in (1) an Stelle von u die neue unabhängige Veränderliche x ein und gleichzeitig an Stelle von v eine der beiden neuen abhängigen Veränderlichen φ, ψ vermöge der Gleichungen

$$v = f^{-\frac{n}{2}}.\varphi \tag{2}$$

$$v = f^{\frac{n+1}{2}}.\psi, \tag{2a}$$

so verwandelt sich (1) in

$$f\varphi'' - \frac{\nu-1}{2}f'\varphi' + \frac{\nu(\nu-1)}{12}f''\varphi = 4l\varphi \tag{3}$$

$$f\psi'' + \frac{\nu+3}{2}f'\psi' + \frac{(\nu+2)(\nu+3)}{12}f''\psi = 4l\psi, \tag{3a}$$

wobei zur Abkürzung

$$2n = \nu$$

gesetzt wurde.

Wir erkennen ohneweiters, dass diese Differentialgleichungen für φ und ψ ihre Form beibehalten, wenn x um eine Constante vermehrt, und ebenso, wenn x mit einer Constanten multiplicirt wird. Substituirt man ferner $\frac{1}{x}$ für x in die Gleichungen, wobei die ganze Function vierten Grades $x^4 f\left(\frac{1}{x}\right)$ mit $f_1(x)$ bezeichnet werden möge, so ergibt sich beziehungsweise

$$f_1 \cdot \frac{d^2}{dx^2}\left[x^\nu \varphi\left(\frac{1}{x}\right)\right] - \frac{\nu-1}{2}f_1' \cdot \frac{d}{dx}\left[x^\nu \varphi\left(\frac{1}{x}\right)\right] + \\ + \frac{\nu(\nu-1)}{12}f_1'' \cdot \left[x^\nu \varphi\left(\frac{1}{x}\right)\right] = 4l \cdot \left[x^\nu \varphi\left(\frac{1}{x}\right)\right]$$

$$f_1 \cdot \frac{d^2}{dx^2}\left[x^{-\nu-2}\psi\left(\frac{1}{x}\right)\right] + \frac{\nu+3}{2}f_1' \cdot \frac{d}{dx}\left[x^{-\nu-2}\psi\left(\frac{1}{x}\right)\right] + \\ + \frac{(\nu+2)(\nu+3)}{12}f_1'' \cdot \left[x^{-\nu-2}\psi\left(\frac{1}{x}\right)\right] = 4l \cdot \left[x^{-\nu-2}\psi\left(\frac{1}{x}\right)\right].$$

Schreiben wir also den unbekannten Functionen φ, ψ beziehungsweise die Grade ν, $-(\nu+2)$ zu, so dass wir Veranlassung haben zu setzen

$$x^{\nu}\varphi\left(\frac{1}{x}\right) = \varphi_1(x)$$

$$x^{-\nu-2}\psi\left(\frac{1}{x}\right) = \psi_1(x),$$

so ändern (3) und (3a) auch bei der in Rede stehenden Substitution ihre Form nicht. Da sich nun infolge der Identität

$$\frac{\gamma+\delta x}{\alpha+\beta x} = \frac{\delta}{\beta} - \frac{\alpha\delta-\beta\gamma}{\beta(\alpha+\beta x)}$$

jede lineare Substitution aus den untersuchten drei einfachen Substitutionen zusammensetzen lässt, so haben wir das Resultat:

Die Differentialgleichungen (3) und (3a) verhalten sich linearen Substitutionen der unabhängig Veränderlichen gegenüber covariant, woferne wir ihren Integralen beziehungsweise die Grade ν, $-(\nu+2)$ zuschreiben.

Wir werden diesem Sachverhalt erst vollkommen gerecht und bringen ihn gleichzeitig zu erhöhter Evidenz, wenn wir an Stelle der einen Veränderlichen x zwei homogene Veränderliche x_1 und x_2 durch die Relation

$$x = \frac{x_2}{x_1}$$

einführen. Setzen wir dann

$$x_1^{\lambda} f(x) = f(x_1, x_2) = f$$
$$x_1^{\nu}\varphi(x) = \varphi(x_1, x_2) = \varphi$$
$$x_1^{-\nu-2}\psi(x) = \psi(x_1, x_2) = \psi$$

so verwandeln sich infolge des Euler'schen Satzes von den homogenen Functionen (3) und (3a) in

$$(4)\quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2^2} - 2\frac{\partial^2 f}{\partial x_1\partial x_2}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1\partial x_2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1^2} = 48\,l\varphi$$

$$(4a)\quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\cdot\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} - 2\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\cdot\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\cdot\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} = 48 l\psi,$$

oder mit Anwendung einer bekannten Bezeichnungsweise der Invariantentheorie

$$(5)\quad (f, \varphi)_2 = \lambda\varphi$$

$$(5a)\quad (f, \psi)_2 = \frac{\nu(\nu-1)}{(\nu+2)(\nu+3)}\lambda\psi$$

wobei zur Abkürzung

$$\frac{4l}{\nu(\nu-1)} = \lambda$$

gesetzt worden ist.

An dieser Form der Gleichungen ist nun die Invarianteneigenschaft unmittelbar abzulesen. Werden nämlich durch

$$\begin{aligned} x_1 &= \alpha\xi_1 + \beta\xi_2 \\ x_2 &= \gamma\xi_1 + \delta\xi_2 \end{aligned} \qquad (\alpha\delta - \beta\gamma = r)$$

f, φ, ψ beziehungsweise in F, Φ, Ψ übergeführt, so gehen aus (5), (5 a) die Gleichungen

$$(F, \Phi)_2 = \frac{\lambda}{r^2}\Phi$$

$$(F, \Psi)_2 = \frac{\nu(\nu-1)}{(\nu+2)(\nu+3)}\frac{\lambda}{r^2}\Psi$$

hervor.

Zwischen den Functionen φ und ψ besteht infolge von (2) und (2 a) der einfache Zusammenhang

$$(6)\quad \varphi = f^{\frac{\nu+1}{2}}\cdot\psi.$$

§. 2. Allgemeines über nicht rationale und ganze homogene Functionen.

Alle fundamentalen Bildungen der gewöhnlichen Invariantentheorie können im Allgemeinen auch auf gebrochene, irrationale oder transcendente homogene Functionen übertragen werden. Denn diese Bildungen (Polaren und Überschiebungen) werden in bekannter Weise durch Differentiationsprocesse definirt. Die

einzige Ausnahme machen gerade die Functionen von positivem ganzzahligem Grade, bei welchen jene Übertragung nur bis zu einer gewissen Grenze möglich ist. Offenbar kann man nämlich eine Function vom 0ten Grade nicht im gewöhnlichen Sinne polarisiren. Denn diese Operation besteht in der Ausführung der Differentiation

$$y_3 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}$$

und nachherige Division durch den Grad der zu polarisirenden Function, welcher in diesem Falle aber gleich Null ist. Hieraus aber folgt allgemein, dass man eine Form vom positiven und ganzzahligen Grade ν höchstens νmal polarisiren oder über eine andere Form schieben kann.

Untersuchen wir die Formen positiven ganzzahligen Grades näher. Sei φ eine solche Form, ν ihr Grad, so ist nach dem Euler'schen Satze

$$\nu!\varphi = x_1^\nu \frac{\partial^\nu \varphi}{\partial x_1^\nu} + \binom{\nu}{1} x_1^{\nu-1} x_2 \frac{\partial^\nu \varphi}{\partial x_1^{\nu-1} \partial x_2} + \ldots$$

Bezeichnen wir die durch $\nu!$ dividirten νten Differentialquotienten von φ der Reihe nach mit $\alpha_0, \alpha_1, \ldots$, so dass also

$$\varphi = \alpha_0 x_1^\nu + \binom{\nu}{1} \alpha_1 x_1^{\nu-1} x_2 \ldots \tag{7}$$

wird, so erkennen wir leicht, dass eben infolge des Euler'schen Theorems alle Differentialquotienten von φ bis einschliesslich zur νten Ordnung aus (7) dadurch erhalten werden können, dass man differentiirt, als ob die $\alpha_0, \alpha_1, \ldots$ constante Coëfficienten wären. Wir können also auch hier mit einem gewissen Vortheil Symbole α_1, α_2 einführen, indem wir

$$\varphi = \alpha_x^\nu \tag{8}$$

setzen, und unter $\alpha_1^{\nu-i}\alpha_2^i$ die wirkliche Grösse

$$\alpha_i = \frac{1}{\nu!} \frac{\partial^\nu \varphi}{\partial x_1^{\nu-i} \partial x_2^i}$$

verstehen. Es gilt dann infolge der früheren Auseinandersetzungen die Regel: Alle Bildungen (Polaren, Überschiebungen

in wiederholter Anwendung), bei welchen nur Differentialquotienten von φ bis einschliesslich zur νten Ordnung in Betracht kommen, können mit Hilfe der symbolischen Schreibweise (8) nach den gewöhnlichen Regeln gebildet werden.

Hiermit reicht man indess nicht zu allen Operationen aus. Denn bei wiederholten Überschiebungen können ganz wohl, ohne dass die eingangs dieses Paragraphen ermittelte Grenze überschritten wird, auch höhere als die νten Differentialquotienten von φ in Frage kommen. Es ist also nöthig, die Wirkung der Operation

$$y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}$$

auf die Grössen α_i selbst zu untersuchen. Zunächst folgt, weil α_i eine Form vom 0ten Grade ist

$$x_1 \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_2} = 0.$$

Desshalb kann

$$y_1 \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_2} = (xy)\theta_i$$

gesetzt werden, wo θ_i eine nur von den x abhängige Form vom $(-2)^{\text{ten}}$ Grade bedeutet. Es ist aber ferner infolge der Eigenschaft der α_i, Differentialquotienten einer und derselben Function zu sein,

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial x_2} = \frac{\partial \alpha_{i+1}}{\partial x_1},$$

das heisst

$$x_1 \theta_i = -x_2 \theta_{i+1}.$$

Hiernach besteht die fortlaufende Proportion

$$\theta_0 : \theta_1 : \theta_2 : \ldots = (-1)^\nu x_2^\nu : (-1)^{\nu-1} x_2^{\nu-1} : (-1)^{\nu-2} x_1^2 x_2^{\nu-2} : \ldots,$$

so dass allgemein zu setzen ist

$$\theta_i = (-1)^{\nu-i} x_1^i x_2^{-i} . \psi,$$

wo nun ψ eine Form in den x vom $(-\nu-2)^{\text{ten}}$ Grade vorstellt.

Wir fassen dieses Resultat am besten zusammen, indem wir, zur symbolischen Darstellung zurückkehrend, die Wirkung der Operation

$$y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}$$

auf

$$\alpha_x^\nu = \alpha_0 x_1^\nu + \binom{\nu}{1} \alpha_1 x_1^{\nu-1} x_2 + \ldots$$

untersuchen. Offenbar geben aber die oben gefundenen Ausdrücke einfach

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right) \alpha_x^\nu = (xy) \cdot (\alpha x)^\nu \cdot \psi.$$

Bezeichnen wir nun ein für allemal durch das Zeichen δ die Operation $\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)$, aber blos erstreckt auf die Symbole α von φ, so können wir folgende Regel aussprechen:

Das Resultat der Operation δ, ausgeübt auf einen beliebigen symbolischen Ausdruck, entsteht, indem man den Factor $(xy)\psi$ voransetzt und die Symbole α_1, α_2 beziehungsweise durch die wirklichen Grössen $-x_2$, x_1 ersetzt.

Zur Abkürzung wollen wir die solchergestalt der Form φ entsprechende Form ψ das Derivat von φ nennen.[1]

§. 3. Aufstellung der Differentialgleichung für die Derivate der Integrale von (5).

Die Gleichung

$$(f, \varphi)_2 = \lambda\varphi,$$

in welcher φ eine Form νten Grades bedeutet, verwandelt sich, wenn

$$f = a_x^k,$$
$$\varphi = \alpha_x^\nu$$

[1] Dasselbe stimmt im Wesentlichen mit dem $(\nu+1)^{\text{ten}}$ Differentialquotienten der nicht homogen geschriebenen Function φ überein.

gesetzt wird, in

$$a_x^2 \alpha_x^{\nu-2} (a\alpha)^2 = \lambda \alpha_x^\nu. \tag{7}$$

Auf diese Gleichung wollen wir die Operation

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)$$

$(\nu+1)$mal anwenden, um eine Gleichung für das Derivat ψ von φ zu gewinnen. Zur Ausführung dieser Operation bemerken wir zunächst, dass die rechte Seite nach den im vorigen Paragraphen aufgestellten Regeln einfach in

$$\nu!\, \lambda (xy)^{\nu+1} . \psi$$

übergeht. Für die Auswerthung der linken Seite denken wir uns $\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)$ in die Summe zweier Operationen Δ und δ zerlegt, deren erste die Ausführung von $\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)$ in Bezug auf die in $a_x^2 \alpha_x^{\nu-2} (a\alpha)^2$ explicite enthaltenen x, deren zweite die Ausführung in Bezug auf die Symbole α vorschreiten soll. Wir machen dabei von der Identität

$$\begin{aligned}
\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)^{\nu+1} &= (\Delta+\delta)^{\nu+1} \\
&= \Delta^{\nu+1} + \delta \sum_{i=0}^{\nu} (\Delta+\delta)^i \Delta^{\nu-i} \\
&= \Delta^{\nu+1} + \sum_{i=0}^{\nu} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)^i \delta \Delta^{\nu-i}
\end{aligned}$$

Gebrauch. Dann ist zunächst zu bemerken, dass offenbar

$$\Delta^{\nu+1} (a_x^2 \alpha_x^{\nu-2} (a\alpha)^2) = 0$$

ist. Führen wir ferner alle in obiger Identität noch durch die Zeichen δ und Δ geforderten Operationen aus, so wird

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)^{\nu+1} = \sum_{i=0}^{2} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)^i \cdot \left\{ \frac{2!(\nu-i)!}{i!(2-i)!} (xy)^{\nu-1} \psi . f_{2-i} \right\},$$

indem sich bei der Benützung der im vorigen Paragraphen entwickelten Regeln ergibt, dass alle Glieder, die einem höheren Summationsindex als $i = 2$ entsprechen, identisch verschwinden. f_{2-i} ist zur Abkürzung für die $(2-i)^{\text{te}}$ Polare von f gesetzt; bei der weiteren Ausführung werden wir in ähnlicher Weise die Polaren von ψ bezeichnen, d. i. gemäss der Identität

$$\psi(x+hy) = \psi + \binom{-\nu-2}{1}\psi_1 h + \binom{-\nu-2}{2}\psi_2 h^2 + \ldots$$

Wir finden nun leicht

$$\left(y_1\frac{\partial}{\partial x_1} + y_2\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^{\nu+1}(a_x^2\alpha_x^{\nu-2}(a\alpha)^2)$$
$$= (\nu-2)!\,(\nu+2)(\nu+3)(xy)^{\nu-1}(f\psi_2 - 2f_1\psi_1 + f_2\psi)$$
$$= (\nu-2)!\,(\nu+2)(\nu+3)(xy)^{\nu+1}(f,\psi)_2,$$

wo $(f,\psi)_2$ wie schon oben die zweite Überschiebung von ψ über f bedeutet. Endlich ergibt sich also

$$(8) \qquad (f,\psi)_2 = \frac{\nu(\nu-1)}{(\nu+2)(\nu+3)}\lambda\psi,$$

wenn wir linke und rechte Seite gleichsetzen. Dieses Resultat sagt aus, dass die Derivate der Integrale von (5) selbst Integrale von (5a) sind.

Aus Paragraph (1) ist bekannt, wie die Integrale von (5a) auf einfache Weise aus jenen von (5) abgeleitet werden können. Bezeichnen wir mit φ, $\bar\varphi$ zwei linear unabhängige Integrale von (5), mit ψ, $\bar\psi$ deren Derivate, so folgen aus der Beziehung (6) §. 1, und der eben abgeleiteten zwei Gleichungen der Form

$$\psi = \frac{r\varphi + \bar r\bar\varphi}{f^{\frac{\nu+1}{2}}}$$

$$\bar\psi = \frac{s\varphi + \bar s\bar\varphi}{f^{\frac{\nu+1}{2}}},$$

wo r, $\bar r$, s, $\bar s$ gewisse Constanten bedeuten.

Wir stellen nun die Frage nach solchen zwei Formen φ, $\bar{\varphi}$, deren Derivate (abgesehen von dem Nenner $f^{\frac{\nu+1}{2}}$) einfache Multipla ihrer selbst sind. Nach bekannten Überlegungen sind die dabei auftretenden Proportionalitätsfactoren die Wurzeln der quadratischen Gleichung in ρ

$$\begin{vmatrix} r-\rho & \bar{r} \\ s & \bar{s}-\rho \end{vmatrix} = 0;$$

sie sollen mit ρ und $\bar{\rho}$ bezeichnet werden.

Wir werden nun die weitere Untersuchung in der Weise führen, dass wir zunächst das spätere Resultat vorweg nehmen, dass im Allgemeinen (ν immer als gerade vorausgesetzt) wirklich zwei verschiedene Constanten ρ, $\bar{\rho}$ existiren, denen dann nothwendig zwei linear unabhängige Formen

$$\varphi = \alpha_x^\nu = \alpha_0 x_1^\nu + \binom{\nu}{1} \alpha_1 x_1^{\nu-1} x_2 + \ldots$$

$$\bar{\varphi} = \bar{\alpha}_x^\nu = \bar{\alpha}_0 x_1^\nu + \binom{\nu}{1} \bar{\alpha}_1 x_1^{\nu-1} x_2 + \ldots$$

entsprechen, für deren Derivate ψ, $\bar{\psi}$ die einfachen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \frac{\rho\varphi}{f^{\frac{\nu-1}{2}}} \\ \bar{\psi} &= \frac{\bar{\rho}\bar{\varphi}}{f^{\frac{\nu-1}{2}}} \end{aligned}\right\} \qquad 9)$$

stattfinden. Mit der expliciten Darstellung der ρ, $\bar{\rho}$ und weiterhin der φ, $\bar{\varphi}$ wird zuletzt der ausstehende Existenzbeweis in vollkommenster Weise geliefert sein.

§. 4. Eigenschaften der Constanten ρ, $\bar{\rho}$ und der zugehörigen Formen φ, $\bar{\varphi}$.

Wenn man auf Gleichung 7) des vorigen Paragraphen die Operation

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)$$

ν-mal anwendet, so gelangt man in ganz ähnlicher Weise wie dort zu Gleichung 8) zu einer Relation, welche insbesondere für die jetzt mit φ und $\bar{\varphi}$ bezeichneten Formen wegen 9) folgende Relationen ergibt:

$$\left.\begin{aligned} a_y^2 \alpha_y^{\nu-2} (a\alpha)^2 - \lambda \alpha_y^\nu &= \frac{\rho}{(\nu-1) f^{\frac{\nu-1}{2}}} \cdot \alpha_x^{\nu-1} \alpha_y \cdot (xy)^{\nu-1} \\ a_y^2 \alpha_y^{\nu-2} (a\bar{\alpha})^2 - \lambda \bar{\alpha}_y^\nu &= \frac{\bar{\rho}}{(\nu-1) f^{\frac{\nu-1}{2}}} \cdot \bar{\alpha}_x^{\nu-1} \bar{\alpha}_y \cdot (xy)^{\nu-1} \end{aligned}\right\} \quad 10)$$

In der ersten dieser Relationen ersetzen wir y_1, y_2 beziehungsweise durch $\bar{\alpha}_2, -\bar{\alpha}_1$, in der zweiten durch $\alpha_2, -\alpha_1$, und erhalten so die Doppelgleichung

$$\begin{aligned} (a\alpha)^2 (a\bar{\alpha})^2 (\alpha\bar{\alpha})^{\nu-2} - \lambda (\alpha\bar{\alpha})^\nu &= \frac{\rho}{(\nu-1) f^{\frac{\nu-1}{2}}} \cdot \alpha_x^{\nu-1} \bar{\alpha}_x^{\nu-1} (\alpha\bar{\alpha}) \\ &= \frac{-\bar{\rho}}{(\nu-1) f^{\frac{\nu-1}{2}}} \cdot \alpha_x^{\nu-1} \bar{\alpha}_x^{\nu-1} (\alpha\bar{\alpha}), \end{aligned} \quad 11)$$

woraus, da $\alpha_x^{\nu-1} \bar{\alpha}_x^{\nu-1} (\alpha\bar{\alpha})$ als Functionaldeterminante der linear unabhängigen Functionen $\varphi, \bar{\varphi}$ nicht verschwinden kann, die fundamentale Relation

$$\bar{\rho} = -\rho \quad 12)$$

folgt.

Auf Grund dieses Resultates finden wir leicht, dass die Grössen

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right) \{(a\alpha)^2 (a\bar{\alpha})^2 (\alpha\bar{\alpha})^{\nu-2}\}$$

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right) \{(\alpha\bar{\alpha})^\nu\}$$

beide identisch verschwinden. Die beiden Ausdrücke, auf welche hier die Operation

$$\left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)$$

angewendet erscheint, sind demnach constant. Aus Gleichung 11) folgt dann, dass die Functionaldeterminante von φ und $\bar{\varphi}$

der Grösse $f^{\frac{\nu-1}{2}}$ proportional ausfällt, was nichts anderes ist, als der sogenannte Abel'sche Satz für die Differentialgleichung (5). Wir folgern ferner aus dem Umstande, dass $(\alpha\bar{\alpha})^\nu$ eine Constante ist, dass jede gerade Überschiebung der Formen φ und $\bar{\varphi}$ nothwendig einer rationalen homogenen Function der x gleich ist. Denn offenbar erfahren alle geraden Überschiebungen dieselben linearen Umsetzungen, wenn die Variable $\frac{x_2}{x_1}$ irgendwelche geschlossene Umläufe in ihrer Ebene vollführt. Da nun eine dieser Überschiebungen $(\alpha\alpha)^\nu$ bei solchen Umläufen sich überhaupt nicht ändert, so gilt derselbe von allen übrigen. Ausserdem ist leicht zu sehen, dass keine dieser Überschiebungen eine wesentliche Singularität besitzen kann.

Es ist übrigens nicht schwierig, auf Grund von 12) direct nachzuweisen, dass

$$(\alpha\bar{\alpha})^i \alpha_x^{\nu-i} \bar{\alpha}_x^{\nu-i} = (\varphi, \bar{\varphi})_i$$

eine ganze rationale Form der x vorstellt, wenn i eine gerade Zahl bedeutet. Man braucht zu diesem Zwecke nur auf

$$(\alpha\bar{\alpha})^i \alpha_x^{\nu-i} \bar{\alpha}_x^{\nu-i}$$

die Operation

$$\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right)^{2\nu-2i+1}$$

anzuwenden; das Resultat ist Null. Wir führen dies hier um so weniger aus, als die Rechnung ganz analog derjenigen in §. 3 anzustellen ist, und keinerlei Schwierigkeiten darbietet.

Insbesondere ist also auch das Product

$$\Phi = \varphi . \bar{\varphi}$$

eine Form in gewöhnlichem Sinne des Wortes. Es genügt nun, die beiden Grössen Φ und ρ ausfindig zu machen, um gleich auch für φ und $\bar{\varphi}$ endgiltige Ausdrücke zu erhalten. [1]

Im folgenden Paragraphen soll gezeigt werden, dass Φ und ρ^2 durch gewisse Determinantenausdrücke gegeben sind, welche von Herrn Hilbert in der angeführten Abhandlung aufgestellt worden sind.

---

[1] Vergl. Brioschi a. d. a. O.

§. 5. Integration der Gleichung.

Was zunächst die Bestimmung von ρ anbelangt, so geschieht diese am zweckmässigsten im Anschluss an die erste der Gleichungen 10). Wenn wir in dieser die Coëfficienten der einzelnen Potenzen von y_1, y_2 gleich Null setzen, so erhalten wir $(\nu+1)$ Gleichungen, welche offenbar die $(\nu+3)$ Grössen $\alpha_0, \alpha_1, \ldots \alpha_\nu, \frac{\partial\varphi}{\partial x_1}, \frac{\partial\varphi}{\partial x_2}$ linear und homogen enthalten. Fügen wir zu diesen Gleichungen noch die beiden folgenden

$$\left.\begin{aligned} \alpha_\nu x_2^{\nu-1} + \binom{\nu-1}{1}\alpha_{1-\nu}x_2^{\nu-2}x_1 + \ldots + \alpha_1 x_1^{\nu-1} &= \frac{1}{\nu}\frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \\ \alpha_{\nu-1}x_2^{\nu-1} + \binom{\nu-1}{1}\alpha_{\nu-2}x_2^{\nu-2}x_1 + \ldots + \alpha_0 x_1^{\nu-1} &= \frac{1}{\nu}\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}, \end{aligned}\right\} \quad 13)$$

so erhalten wir ein System von $(\nu+3)$ homogenen linearen Gleichungen mit $(\nu+3)$ Unbekannten, dessen Determinante sonach verschwindet. Unter Einführung der von Herrn Hilbert gewählten Bezeichnungsweise[1]

$$(f,\varphi)_2 = \sum_{i=0}^{\nu}\{(-1)^\nu k_0^i \alpha_{i+2-\nu}\alpha_\nu + (-1)^{\nu-1}k_1^i a_{i+3-\nu}\alpha_{\nu-1} + \ldots + k_\nu^i \alpha_{2+i}\alpha_0\} x_1^{\nu-i}x_2^i$$

gestaltet sich jene Determinante folgendermassen:

$$\left|\begin{array}{cccccc} k_0^0 a_{2-\nu}, & k_1^0 a_{3-\nu}, & \ldots. k_{\nu-1}^0 a_1, & k_\nu^0 a_2 - \lambda, & -x_2^{\nu-1}, & 0 \\ k_0^1 a_{3-\nu}, & k_1^1 a_{4-\nu}, & \ldots. k_{\nu-1}^1 a_1 - \lambda, & k_\nu^1 a_3, & \binom{\nu-1}{1}x_1 x_2^{\nu-2}, & -x_2^{\nu-1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ k_0^\nu a_2 - \lambda, & k_1^\nu a^3, & \ldots. k_{\nu-1}^\nu a_{\nu+1}, & k_\nu^\nu a_{\nu+2}, & 0, & x_1^{\nu-1} \\ -x_2^{\nu-1}, & \binom{\nu-1}{1}x_1 x_2^{\nu-2}, & \ldots. & x_1^{\nu-1}, & 0, & 0, \quad \frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}}{\nu\rho} \\ 0, & x_1^{\nu-1}, & \ldots. -\binom{\nu-1}{1}x_1^{\nu-2}x_2, & x_1^{\nu-1}, & \frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}}{\nu\rho}, & 0 \end{array}\right| \quad 14)$$

[1] Vergl. S. 387, a. a. O.

Diese Determinante gibt, gleich Null gesetzt, eine quadratische Gleichung für ρ, wie im Vorhinein zu erwarten stand. Auch gibt sich diese Gleichung sofort als eine „reine" zu erkennen, weil das in ihr enthaltene Glied mit ρ, als mit der Irradionalität $f^{\frac{\nu-1}{2}}$ behaftet, für sich identisch verschwinden muss. Entwickelt erhält die Gleichung die Form

$$\rho^2 = \frac{(\nu-1)^2 f^{\nu-1}}{\nu^2 \nabla(x, \lambda)} \Delta(\lambda). \qquad 15)$$

Hierin bedeutet $\Delta(\lambda)$ die von Herrn Hilbert so bezeichnete Determinante

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} k_0^0 a_{2-\nu}, & k_1^0 a_{3-\nu}, \ldots\ldots, & k_\nu^0 a_2 - \lambda \\ k_0^1 a_{3-\nu}, & k_1^1 a_{4-\nu}, \ldots\ldots, & k_\nu^1 a_3 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ k_0^\nu a_2 - \lambda, & k_1^\nu a^3, & \ldots\ldots k_\nu^\nu a_{2+\nu} \end{vmatrix}$$

und $\nabla(x, \lambda)$ die Determinante, welche aus 14) hervorgeht, wenn man darin $\rho = \infty$ setzt. Es soll nun ρ eine Constante bedeuten; also muss $\nabla(x, \lambda)$ einfach $f^{\nu-1}$ proportional sein. Um den Proportionalitätsfactor ausfindig zu machen, denken wir uns $\nabla(x, \lambda)$ nach Potenzen von λ entwickelt, wodurch ein Resultat von der Form

$$\nabla(x, \lambda) = \nabla_0(x) + \nabla_1(x)\lambda + \nabla_2(x)\lambda^2 +$$

sich einstellt. Dabei ist $\nabla_i(x)$ eine ganze homogene Function der x vom $4(\nu-1)^{\text{ten}}$ Grade, und eine ganze homogene Function der Coëfficienten von f vom $(\nu-1-2)^{\text{ten}}$ Grade. Jedes der $\nabla_i(x)$ muss nun für sich $f^{\nu-1}$ proportional sein. Hieraus folgt, da $f^{\nu-1}$ in den Coëfficienten von f den $(\nu-1)^{\text{ten}}$ Grad besitzt, dass alle Glieder von $\nabla(x, \lambda)$ identisch verschwinden, ausgenommen $\nabla_0(x)$, welches von $f^{\nu-1}$ blos um einen numerischen Factor abweichen kann. Diesen finden wir leicht durch Einführung passender Specialwerthe für die Coëfficienten und Variablen von f. Es ergibt sich

$$\nabla(x, \lambda) = \nabla_0(x) = \prod_{i=0}^{\nu-2} \binom{\nu-2}{i} \cdot f^{\nu-1}$$

und somit aus 14)

$$\rho^2 = \frac{(\nu-1)^2}{\varepsilon . \nu^2} \cdot \Delta(\lambda),$$

wenn zur Abkürzung $\prod_{i=0}^{\nu-2} \binom{\nu-2}{i} = \varepsilon$ gesetzt wird.

Nimmt man für ρ in den Gleichungen des betrachteten Systems einen der beiden aus 16) folgenden Werte, so werden jene $(\nu+3)$ Gleichungen mit einander verträglich und zur Bestimmung der Verhältnisse der Unbekannten ist eine der Gleichungen wegzulassen, worauf das reducirte System in bekannter Weise zu lösen steht. Um jedoch möglichst symmetrisch vorzugehen, lassen wir die beiden letzten Gleichungen 13) weg, und setzen dafür eine lineare Verbindung derselben, nämlich

$$\alpha_\nu x_2^\nu + \binom{\nu}{1} \alpha_{\nu-1} x_1 x_2^{\nu-1} + \ldots + \alpha_0 x_1^\nu = \frac{x_1}{\nu} \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + \frac{x_2}{\nu} \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}.$$

Achten wir insbesondere auf das Verhältniss der beiden letzten Unbekannten $\frac{\partial \varphi}{\partial x_1}, \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}$ und fügen der Bestimmung dieser auch gleich jene von

$$\varphi = \frac{1}{\nu}\left(x_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}\right)$$

hinzu, so erhalten wir eine fortlaufende Proportion von der Form

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} : \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} : \varphi = \Delta'(x, \lambda) : \Delta''(x, \lambda) : \Delta(x, \lambda). \qquad 17)$$

Es bedeuten hierin $\Delta'(x, \lambda)$, $\Delta''(x, \lambda)$, $\Delta(x, \lambda)$ drei $(\nu+2)$ reihige Determinanten, welche durch einfache Ränderung rechts und unten aus $\Delta(\lambda)$ hervorgehe. Die ersten $(\nu+1)$ Glieder der letzten Zeile stimmen in allen drei Determinanten überein und sind

$$x_2^\nu, -\binom{\nu}{1} x_1 x_2^{\nu-1}, \binom{\nu}{1} x_1^2 x_2^{\nu-2}, \ldots . x_1^\nu.$$

Dagegen sind die Glieder der letzten Verticalreihe in $\Delta'(x, \lambda)$, $\Delta''(x, \lambda)$, $\Delta(x, \lambda)$ beziehungsweise die folgenden

$$\Delta'(x,\lambda)\ldots.0,-\nu x_2^{\nu-1},+\nu\binom{\nu-1}{1}x_1x_2^{\nu-2},\ldots,-\nu\binom{\nu-1}{1}x_1^{\nu-2}x_2,+$$

$$+\nu x_1^{\nu-1},\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}}{\rho}\cdot x_2$$

$$\Delta''(x,\lambda)\ldots.+\nu x_2^{\nu-1},-\nu\binom{\nu-1}{1}x_1x_2^{\nu-2},-\nu\binom{\nu-1}{1}x_1^2x_2^{\nu-3},\ldots,-$$

$$-\nu x_1^{\nu-1},\quad 0\quad ,-\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}}{\rho}x_1$$

$$\Delta(x,\lambda)\ldots.x_2^{\nu},-\binom{\nu}{1}x_1x_2^{\nu-1},\binom{\nu}{2}x_1^2x_2^{\nu-2},\ldots,-\binom{\nu}{1}x_1^{\nu-1}x_2,\ x_1^{\nu},\ 0.$$

Man erkennt, dass die Determinante $\Delta(x,\lambda)$ mit der von Herrn Hilbert durch $\Delta(x,x,\lambda)$ bezeichneten identisch ist.

In gleicher Weise wie für φ und dessen Differentialquotienten müssen für die entsprechenden quergestrichenen Formen Proportionen gelten, welche sich von 17) einzig durch das Vorzeichen von ρ unterscheiden. Es ist aber erstens $\Delta(x,\lambda)$ von φ überhaupt unabhängig. Zweitens kann man den beiden anderen Determinanten offenbar folgende Zerlegung angedeihen lassen:

$$\Delta'(x,\lambda)=\nu\Delta_1(x,\lambda)+\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}}{\rho}x_2\Delta(\lambda)$$

$$\Delta''(x,\lambda)=\nu\Delta_2(x,\lambda)-\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}}{\rho}x_1\Delta(\lambda),$$

wo $\Delta_1(x,\lambda)$, $\Delta_2(x,\lambda)$ die Determinanten bedeuten, in welche $\frac{\Delta'(x,\lambda)}{\nu}$, $\frac{\Delta''(x,\lambda)}{\nu}$ für $\rho=\infty$ übergehen. Es sind dies also von φ unabhängige Grössen, welche, wie man sofort sieht, die Relation

$$x_1\Delta_1(x,\lambda)+x_2\Delta_2(x,\lambda)=\Delta(x,\lambda)$$

identisch erfüllen. Sonach erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}:\frac{\partial\varphi}{\partial x_2}:\varphi &= \nu\Delta_1(x,\lambda)+\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}\Delta(\lambda)}{\rho}x_2\\ &:\nu\Delta_2(x,\lambda)-\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}\Delta(\lambda)}{\rho}x_1:\Delta(x,\lambda).\\ \frac{\partial\bar\varphi}{\partial x_1}:\frac{\partial\bar\varphi}{\partial x_2}:\bar\varphi &= \nu\Delta_1(x,\lambda)-\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}\Delta(\lambda)}{\rho}x_2\\ &:\nu\Delta_2(x,\lambda)+\frac{(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}\Delta(\lambda)}{\rho}x_1:\Delta(x,\lambda).\end{aligned}\right\}\quad 18)$$

Diesen Gleichungen entnehmen wir das Verhältniss der ersten Überschiebung von $\bar\varphi$ über φ $(\varphi, \bar\varphi_1)$ zum Producte dieser beiden Formen. Es ergibt sich

$$\frac{(\varphi,\bar\varphi)_1}{\varphi\,.\,\bar\varphi}=\frac{2(\nu-1)f^{\frac{\nu-1}{2}}\Delta(\lambda)}{\nu\rho\Delta(x,\lambda)}. \qquad 19)$$

Es ist nun oben (§. 4) festgestellt worden, dass $(\varphi, \bar\varphi)_1$ der Function $f^{\frac{\nu-1}{2}}$ proportional ist. Verfügen wir also über die bisher ganz willkürlich gelassenen constanten Factoren von φ und $\bar\varphi$ insoweit, dass

$$(\varphi,\bar\varphi)_1=2\sqrt{\varepsilon\Delta(\lambda)}\,.f^{\frac{\nu-1}{2}}. \qquad 20)$$

wird, so ist nach 19) und mit Rücksicht auf 16)

$$\varphi\,.\,\bar\varphi=\Delta(x,\lambda). \qquad 21)$$

Hiemit aber ist die Integration unserer Differentialgleichung in der That geleistet. Denn es ist

$$(\varphi,\bar\varphi)_1(xdx)=\frac{\varphi d\bar\varphi-\bar\varphi d\varphi}{\nu},$$

also

$$\begin{aligned}d\log\frac{\bar\varphi}{\varphi} &= \frac{\nu(\varphi,\bar\varphi)_1\,(xdx)}{\varphi\;\bar\varphi}\\ &= 2\nu\sqrt{\varepsilon\Delta(\lambda)}\,.\,\frac{f^{\frac{\nu-1}{2}}(xdx)}{\Delta(x,\lambda)}\end{aligned}$$

woraus durch Integration

$$\frac{\bar{\varphi}}{\varphi} = c^{2\nu\sqrt{\varepsilon\Delta(\lambda)}} \cdot \int \frac{f^{\frac{\nu-1}{2}}(x dx)}{\Delta(x,\lambda)}$$

folgt. Nimmt man zu dieser Gleichung noch (21) hinzu, so ergeben sich folgende Ausdrücke für φ und $\bar{\varphi}$:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \sqrt{\Delta(x,\lambda)} \cdot e^{-\nu\sqrt{\varepsilon\Delta(\lambda)}} \int \frac{f^{\frac{\nu-1}{2}}(x dx)}{\Delta(x,\lambda)} \\ \bar{\varphi} &= \sqrt{\Delta(x,\lambda)} \cdot e^{+\nu\sqrt{\varepsilon\Delta(\lambda)}} \int \frac{f^{\frac{\nu-1}{2}}(x dx)}{\Delta(x,\lambda)} \end{aligned}\right\} \qquad 22)$$

Ich halte es für überflüssig, diese Formeln noch besonders durch Beispiele zu erläutern, welche ja für die niedrigsten Fälle (etwa $\nu = 2, 4, 6, 8$) mit Leichtigkeit herzustellen sind.

Hingegen möge hier noch folgende Schlussbemerkung ihre Stelle finden. Es lassen sich aus den Integralen von Differentialgleichungen der Form 5) Systeme von Formen zusammenstellen, welche als „transcendente Covarianten" der Grundform f (nicht blos dem Begriffe nach, sondern auch durch gewisse Systeme von fundamentalen Relationen) sich manifestiren. Die Hilbert'schen irrationalen Covarianten bilden dann einen Grenzfall ($\Delta(\lambda) = 0$) jener transcendenten Covarianten. Ich hoffe demnächst in allgemeiner Ausführung auf diese Dinge zurückzukommen, und unterlasse also hier jede weitere Erörterung.

Über einige Fragen der kinetischen Gastheorie.

Von **Ludwig Boltzmann**,
wirklichem Mitgliede der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Mit 1 Holzschnitt.)

§. 1. Über das Avogadro'sche Gesetz und den Reibungscoëfficienten.

Ich hatte in meinen früheren Abhandlungen über das Wärmegleichgewicht eines Gemisches zweier Gase nirgends des physikalisch wenig wichtigen Falles Erwähnung gethan, dass die Molekülе des einen der gemischten Gase untereinander nur relativ selten zum Zusammenstosse gelangen, oder dass die Zahl (N_1) der Molekülе in der Volumeinheit für das eine Gas unverhältnissmässig kleiner ist, als die (N_2) für das andere.

In Bezug hierauf zählt Herr Tait in seiner ersten Abhandlung in den Verhandlungen der königl. Gesellschaft zu Edinburgh[1] über diesen Gegenstand auf S. 78 unter den zum Beweise des Avogadro'schen Gesetzes nothwendigen Voraussetzungen auf: „That there is perfectly free access for collision between each pair of particles, whether of the same or of different systems; and that, in the mixture the number of particles of one kind is not overwhelmingly greater than that of the other kind", und knüpft hieran die Bemerkung: „This is one of the essential points which seem to be wholly ignored by Boltzmann and his commentators. There is no proof given by them that one system, while regulating by its internal collisions the distribution of energy among its own members, can also by impacts regulate the distribution of energy among the members of another system,

[1] Tait, Transact. of the Roy. soc. of Edinb. Bd. XXXIII, part. I pag. 65, 1886 im Auszuge Phil. mag. 5. ser., vol. 21, S. 343, 1886.

when these are not free to collide with one another. — In fact, if (to take an extreme case) the particles of one system were so small, in comparison with the average distance between any two contiguous ones, that they practically had no mutual collisions, they would behave towards the particles of another system much as Le Sage supposed his ultra-mundane corpuscles to behave towards particles of gross matter etc."

Gegen diesen Vorwurf suchte ich sowohl mich, als jene, welche später in ihren Forschungen einen ähnlichen Ideengang einschlugen und welche Herr Tait wahrscheinlich unter der Bezeichnung „commentators" versteht, in der Abhandlung „Über die zum theoretischen Beweise des Avogadro'schen Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen"[1] zu vertheidigen, indem ich daselbst S. 629 die allgemeine Gleichung bewies:[2]

$$\frac{2}{\pi}\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} v^2 V^2 rr\sigma d\nu\, dV.dT.dS.d\Theta \times$$

$$\times\left[\lambda^2(f'f_1'-ff_1)l\frac{ff_1}{f'f_1'} + \Lambda^2(F'F_1'-FF_1)l\frac{FF_1}{F'F_1'} + \right.$$

$$\left. + 2\delta^2(f'F_1'-fF_1)l\frac{fF_1}{f'F_1'}\right].$$

Bei Ableitung dieser Gleichung habe ich dort im Übrigen genau dieselben Voraussetzungen zu Grunde gelegt, welche auch Herr Tait machte, nur dass ich über die relative Grösse der

---

[1] L. Boltzmann, Wien. Sitzb. Bd. XCIV, pag. 613, 1886, phil. mag. 5. ser., vol. 23, S. 305, 1887.

[2] Die daselbst ausgeführten Rechnungen liessen sich ebenso wie die auf das Wärmegleichgewicht schwerer Gase bezüglichen (vergl. §. 4 des Textes) durch Anwendung der in jenem Paragraph ausführlich erörterten Methode Lorentz's bedeutend vereinfachen. Auf die Möglichkeit anderer weiterer Vereinfachungen, namentlich mit Hilfe des äusserst fruchtbaren Satzes, dass für die relative Geschwindigkeit nach dem Zusammenstosse bei gegebener Grösse und Richtung der Geschwindigkeiten vor dem Zusammenstosse, dagegen willkürlicher Richtung der Centrilinie jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist, machte mich Herr Burbury gütigst brieflich aufmerksam, und ich werde auf alle diese Punkte vielleicht späte einmal zurückkommen.

Durchmesser λ und Λ der Moleküle beider Gase, sowie über den Grössenwerth des Verhältnisses $N_1 : N_2$ nicht die mindeste Annahme gemacht habe. Für den stationären Zustand muss $dE : dt$ verschwinden, woraus, wie ich wiederholt nachwies, folgt:

1. dass jedes der Gase die Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilung (wie Herr Tait sagt, den speciellen Zustand) annimmt,
2. dass die mittlere lebendige Kraft eines Moleküles für beide Gase gleich wird.

Lediglich, um zu rechtfertigen, dass ich in meinen früheren Abhandlungen die Fälle, wo $\lambda : \Lambda$ oder $N_1 : N_2$ sehr kleine oder sehr grosse Werthe haben, nicht speciell erwähnt hatte, wies ich nun darauf hin, dass diese Sätze für beliebige Werthe von λ, Λ und δ gelten; folglich auch wenn $\lambda = o$ und nur Λ und δ von Null verschieden sind, ja sogar wenn $\lambda = \Lambda = o$ und nur δ von Null verschieden wäre, was auf die Annahme hinausliefe, dass weder die Moleküle der ersten Gasart unter sich, noch die der zweiten unter sich, sondern blos die Moleküle erster mit denen zweiter Art zusammenstiessen. Es ist mir ganz unbegreiflich, wie Herr Tait in einer zweiten Abhandlung in den „Edinburgher Verhandlungen“ [1] die Sache so darstellen kann, als ob diese letztere Annahme eine Grundannahme wäre, die ich meinen Entwicklungen vorausschickte, so dass meine Entwicklungen nur unter Voraussetzung dieser letzteren Annahme gelten würden.

Wenn der Moleculardurchmesser für die eine Gasart sehr viel kleiner als für die andere ist, so dass z. B. λ nahe $= 0$, Λ nahe $= 2\delta$ ist, so tritt der von Herrn Tait im obigen Citat besprochene Fall ein, dass die Moleküle der ersteren Gasart untereinander sehr selten, dagegen oft mit denen der zweiten Gasart zusammenstossen. Aus obiger Formel folgt unmittelbar, dass auch dann die Moleküle der ersten Gasart blos durch ihre Zusammenstösse mit denen der anderen Gasart in den speciellen Zustand versetzt und die mittlere lebendige Kraft eines Moleküles für beide Gase gleich werden muss, und zwar sehr rasch, wenn nur die Zusammenstösse von Molekülen erster mit solcher zweiter

[1] Transact. of the Roy. soc. of Edinb. Bd. 33, part. II, pag. 251, 1887, im Auszuge phil. mag. 5. ser. Bd. 23, S. 141 und 433.

Art sehr häufig geschehen.[1] Es gibt dieser Fall das klarste Beispiel, dass der specielle Zustand und das Avogadro'sche Gesetz auch unter Umständen gelten, welche Herr Tait ausdrücklich von ihrem Giltigkeitsbereiche ausschliesst.

Auch die zweite eben erwähnte Abhandlung Herrn Tait's enthält nicht den mindesten Beweis, dass in diesem einfachsten Falle die Giltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes aufhöre oder eines der Gase den speciellen Zustand nicht annehme oder dass sonst der im obigen Citate enthaltene Vorwurf in irgend einem Punkte gerechtfertigt wäre. Denn aus dem Umstande, dass in diesem Falle Tait's Beweis des Avogadro'schen Satzes nicht mehr anwendbar ist, folgt doch offenbar noch nicht, dass der Satz selbst zu gelten aufhört. Letztere Abhandlung enthält vielmehr blos allgemeine, durch englische und griechische Citate gestützte Phrasen, dass meine Annahmen unzulässig seien; wie aber, wenn die blosse Annahme dieser Fälle unzulässig ist, konnte es mir zum Vorwurfe gemacht werden, sie in meinen früheren Abhandlungen ignorirt zu haben? Wie kann Herr Tait nun wieder pag. 255 behaupten: „I have not yet seen any attempt to prove that two sets of particles, which have no internal collisions, will by their mutual collisions tend to the state assumed by Professor Boltzmann", nachdem er nicht ein Wort zur thatsächlichen Widerlegung meines Beweises gesagt hat, ja im Phil. mag. sogar dessen Richtigkeit zugibt, freilich ohne ihn gelesen zu haben. Aber dies scheint überhaupt die Gewohnheit meines illustren Herrn Kritikers zu sein, die Arbeiten derjenigen, über die er urtheilt, nicht zu lesen. Nur dadurch ist es erklärlich, dass er auf S. 260 seiner zweiten Abhandlung diejenige Formel für den Reibungscoëfficienten als neu entwickelt, die ich in meiner Abhandlung „Zur Theorie der Gasreibung", II. Theil,[2] wesentlich in derselben Weise wie Herr Tait bereits entwickelt und als

[1] Nur wenn die Molekule einer bestimmten Gattung sowohl untereinander, als auch mit den übrigen nur sehr selten zusammenstossen, dann wird selbstverständlich der specielle Zustand von diesen auch sehr spät erreicht. Dies nicht erwähnt zu haben, kann aber weder mir, noch einem meiner Commentatoren zum Vorwurfe gereichen, da dazu nicht die mindeste Veranlassung war.

[2] Boltzmann, Diese Sitzungsber. Bd. LXXXIV, S. 40, 1881.

Formel 9), S. 45, angeführt habe. Der Coëfficient von B in dem Ausdrucke, welchen Herr Tait in der 14. Zeile v. o. der citirten Seite mittheilt, ist der Reibungscoëfficient. Substituirt man in diesem Coëfficienten für C_1 den von Herrn Tait auf S. 257 gegebenen Werth und vertauscht die Buchstaben P und s mit m respective δ, so erhält man genau meine Formel 9). Natürlich stimmt auch meine Formel 8) auf S. 44 vollkommen mit dem von Herrn Tait auf S. 73 seiner ersten Abhandlung für ev gefundenen Werthe, welchen übrigens schon vor mir O. E. Meyer berechnet hatte.

Herr Tait hätte sich, falls er meine Abhandlung gelesen hätte, auch die Mühe der numerischen Auswerthung des bestimmten Integrals ersparen können, da ich auch den numerischen Werth von $C_1 : 3\pi = 0{\cdot}0889426$ in der besagten Formel 9) bereits mitgetheilt habe, woraus durch Multiplication mit $3\pi = 9{\cdot}42478$ genau der Tait'sche Werth $C_1 = 0{\cdot}838$ folgt, nur dass ich grössere Genauigkeit anstrebte.

Wenn ich daselbst die Diffusion und Wärmeleitung nicht nach derselben Methode behandelt habe, welche nun Herr Tait nochmals eingeschlagen hat, so geschah dies blos, theils weil die betreffenden Rechnungen ohnedies mit Leichtigkeit nach derselben Schablone ausgeführt werden können, theils desshalb, weil, wie ich sowohl an der eben citirten Stelle, als auch im ersten Theile meiner „Theorie der Gasreibung“[1] zu Anfang des ersten Abschnittes nachgewiesen habe, diese Methode nicht das leistet, was sie auf den ersten Blick zu leisten scheint. Es sind in diesem von mir zuerst berechneten Ausdrucke für den Reibungscoëfficienten gerade so wie in den älteren Ausdrücken von Maxwell etc. Glieder von derselben Grössenordnung wie die Ausschlag gebenden vernachlässigt und man kann daher nicht einmal wissen, ob er der Wahrheit näher kommt als jene.

Es kommt dies auch in der grossen Unsicherheit des Resultates zum Ausdrucke, zu welchem diese Methode führt. Herr O. E. Meyer hat in seinem Buche: „Die kinetische Theorie der Gase“, Breslau 1877, schon früher einen im Wesentlichen ähnlichen Gedankengang auf einem allerdings etwas weitschweifigeren, aber doch im Grunde genommen gleichberechtigten Wege verfolgt

[1] Boltzmann, Diese Sitzungsber. Bd. LXXXI, S. 117, 1880.

und gelangte auf S. 320 zu einem verschiedenen numerischen Resultate.

Wollte man durchaus möglichst wenig Glieder von der Grössenordnung des Reibungscoëfficienten vernachlässigen, so müsste man an der von mir und Tait angewandten Methode noch eine Verbesserung anbringen, welche in der That zum numerischen Resultate Herrn O. E. Meyer's führt; man müsste nämlich berücksichtigen, dass jedes Molekül während seines Weges Schichten durchwandert, in denen eine verschiedene progressive Massenbewegung herrscht, dass also die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses in jeder Schicht einen etwas anderen Werth hat. Schliessen wir uns ganz an die Bezeichnungen Herrn Tait's an, so müsste unter Berücksichtigung dieses Umstandes seine Schlussweise etwa folgendermassen modificirt werden. Wie auf S. 259 seiner zweiten Abhandlung soll die der yz-Ebene parallele Gasschicht, welche die Abscisse x hat, sich mit der mittleren Geschwindigkeit Bx parallel der Y-Axe bewegen. Sind in der Volumeneinheit im Ganzen n Moleküle, so werden nach Herrn Tait von der Flächeneinheit der Schichte, welche zwischen x und $x+dx$ liegt, in der Zeiteinheit

$$n.\nu.e.v.dx$$

Moleküle ausgesendet, deren Geschwindigkeiten zwischen v und $v+dv$ liegen. Wir wollen das Product ev mit $f(v)$ bezeichnen. Setzen wir ferner

$$\nu = \sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}\, e^{-h(p^2+q^2+r^2)}\, dpdqdr$$

so erhalten wir

$$N_0 = ndpdqdrdx \sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}\, e^{-h(p^2+q^2+r^2)} f\left(\sqrt{p^2+q^2+r^2}\right)$$

für die Zahl der von der Schicht ausgesandten Moleküle, deren Geschwindigkeit relativ gegen die Gesammtbewegung der Schicht nach den drei Coordinatenrichtungen Componenten hat, die respective zwischen den Grenzen p und $p+dp$, q und $q+dq$, r und $r+dr$ liegen. Da aber die Schicht selbst die Geschwindigkeit Bx in der Richtung der Y-Axe hat, so liegen die Componenten der absoluten Geschwindigkeit dieser ausgesandten Moleküle

zwischen den Grenzen p und $p+dp$, $q+Bx$ und $q+Bx+dq$ und r und $r+dr$. Von diesen N_0 Molekülen sollen N, ohne weiter zusammenzustossen, die Ebene mit der Abscisse ξ erreichen. Wir denken uns ferner die Schicht, welche zwischen ξ und $\xi+d\xi$ liegt, construirt, und fragen, wie viele unserer N Moleküle in dieser Schicht zum Zusammenstosse gelangen. Wie Herr Tait in der ersten Abhandlung, S. 73, findet, gelangen in einer Schicht, deren mittlere Geschwindigkeit Null ist, während der Zeit dt von N Molekülen, welche sich alle mit derselben Geschwindigkeit v bewegen, $N.e.v.dt = Ndt.f(v)$ Moleküle zum Zusammenstosse.

Im obigen Falle haben die N Moleküle die Geschwindigkeitscomponenten p, $q+Bx$, r in den Richtungen der Coordinatenaxen, die Schicht selbst aber hat die mittlere Geschwindigkeit $B\xi$ in der Richtung der Y-Axe; die relative Bewegung ist daher gerade so, als ob die Schicht selbst ruhte, die N Moleküle aber die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{p^2+(q+Bx-B\xi)^2+r^2}$$

hätten. Die Zeit dt, welche jedes der N Moleküle braucht, um die Schicht zu durchlaufen, ist $d\xi : p$. Da die Zahl der Zusammenstösse offenbar blos von der relativen Bewegung abhängt, so ist die Zahl derjenigen unserer N Moleküle, welche in der Schicht $d\xi$ zum Zusammenstosse gelangen

$$Nf\left(\sqrt{p^2+(q+Bx-B\xi)^2+r^2}\right)\cdot\frac{d\xi}{p}.$$

Dieser Ausdruck gibt zugleich an, um wie viel die Zahl N in der Schicht $d\xi$ abnimmt, kann also mit $-dN$ bezeichnet werden. Wenn die Gesammtgeschwindigkeit der Schichten sehr klein ist gegen die Geschwindigkeit der Molecularbewegung, so kann B als sehr klein vorausgesetzt und die Function f nach dem Taylor'schen Lehrsatze entwickelt werden. Schreibt man noch

f für $f\left(\sqrt{p^2+q^2+r^2}\right)$ und f' für $f'\left(\sqrt{p^2+q^2+r^2}\right)$,

wobei der angehängte Strich die abgeleitete Function bezeichnet, so wird demgemäss:

$$-dN = N\left(f+qBf'\frac{x-\xi}{\sqrt{p^2+q^2+r^2}}\right)\frac{d\xi}{p}$$

$$N = N_0 e^{-\frac{\xi f}{p}-\frac{qB\xi(2x-\xi)f'}{2p\sqrt{p^2+q^2+r^2}}}$$

oder, da B als sehr klein vorausgesetzt wurde,

$$N = N_0 \cdot \left[1 - \frac{qB\xi(2x-\xi)f'}{2p\sqrt{p^2+q^2+r^2}}\right] \cdot e^{-\frac{\xi f}{p}}.$$

Setzen wir hierin $\xi = x$, so erhalten wir die Anzahl derjenigen unserer N_0 Moleküle, welche die YZ Coordinatenebene ohne Zusammenstoss erreichen. Da jedes dieser Moleküle die Geschwindigkeitscomponente $q+Bx$ in der Richtung der Y-Axe besitzt, so finden wir das gesammte, durch die Flächeneinheit der YZ-Ebene in der Zeiteinheit von rechts nach links hindurchgetragene, nach der Y-Axe geschätzte Bewegungsmoment M, indem wir mit $P(q+Bx)$ multipliciren und bezüglich x von Null bis ∞, bezüglich p von $-\infty$ bis Null, bezüglich q und r aber von $-\infty$ bis $+\infty$ integriren. Dabei ist P die Masse eines Moleküls. Es ist also, wenn wieder B^2 vernachlässigt wird,

$$M = P.n\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}\int_{-\infty}^{+\infty}dq\int_{-\infty}^{+\infty}dr\int_{-\infty}^{0}dp\int_{0}^{\infty}fdx \left(q+Bx-\frac{Bx^2q^2f'}{2p\sqrt{p^2+q^2+r^2}}\right).e^{-h(p^2+q^2+r^2)}e^{-\frac{xf}{p}}.$$

Schon die vollständige Symmetrie bezüglich der YZ-Ebene zeigt, dass das gleiche, entgegengesetzt bezeichnete Bewegungsmoment von links nach rechts durch die YZ-Ebene hindurchgetragen wird, dass also der Reibungscoëfficient

$$\eta = 2M : B$$

ist. Die Integrationen werden ausgeführt, indem man

$$p = -v\cos\vartheta,\ q = v\sin\vartheta\cos\lambda,\ r = v\sin\vartheta\sin\lambda$$

setzt. Integrirt man zuerst nach λ von Null bis 2π, dann nach x, so folgt zunächst:

$$\eta = 2Pn\sqrt{\frac{h^3}{\pi}}\int_0^\infty v^4e^{-hv^2}dv\int_0^{\frac{\pi}{2}}d\vartheta\sin\vartheta\left(\frac{2\cos^2\vartheta}{f}-\frac{v\cos^2\vartheta\sin^2\vartheta f'}{f^2}\right).$$

Die Integration nach ϑ liefert

$$\eta = \frac{4}{3}Pn\sqrt{\frac{h^3}{\pi}}\int_0^\infty v^4e^{-hv^2}dv\left(\frac{1}{f}-\frac{vf'}{5f^2}\right)$$

und die partielle Integration des negativen Gliedes

$$\eta = \frac{8}{15} Pn \sqrt{\frac{h^5}{\pi}} \int_0^\infty \frac{v^6}{f} e^{-hv^2} dv.$$

Bedenkt man, dass, wenn s den Moleculardurchmesser bezeichnet,

$$f = ev = \pi n s^2 \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} \left[\frac{1}{h^2} e^{-hv^2} + \left(\frac{1}{h^2 v} + \frac{2v}{h} \right) \int_0^v e^{-hv^2} dv \right]$$

ist, so folgt

$$\eta = \frac{8P}{15\pi s^2 \sqrt{h}} \int_0^\infty \frac{z^7 e^{-z^2} dz}{z e^{-z^2} + (2z^2+1) \int_0^z e^{-z^2} dz}$$

Dies ist genau der von O. E. Meyer gefundene Ausdruck. Ich will nicht behaupten, dass er wesentlich genauer, als der von mir und Herrn Tait berechnete ist, da man nach anderen Methoden noch andere numerische Werthe erhalten könnte; aber mindestens gleichberechtigt ist er ganz sicher. Dieser Werth ist etwa um den zwanzigsten Theil kleiner als der von Maxwell berechnete Werth des Reibungscoëfficienten, während der von Herrn Tait berechnete Werth fast genau um ebensoviel grösser ist.

Dasselbe, was hier von der Gasreibung ausführlich erörtert wurde, gilt natürlich auch von Herrn Tait's Berechnungsmethode der Diffusion und Wärmeleitung.

Noch zwei mit der Theorie der Gasreibung zusammenhängende Bemerkungen mögen hier Platz finden:

1. Wenn sich ein Gas als Ganzes mit der constanten, sehr kleinen Geschwindigkeit b in der Richtung der y-Axe bewegt, ist die Zahl der Moleküle, deren absolute Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt und mit der positiven y-Axe einen Winkel einschliesst, der zwischen ε und $\varepsilon+d\varepsilon$ liegt, gleich

$$2n \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} e^{-hv^2 - hb^2 + 2hbv\cos\varepsilon} v^2 \sin\varepsilon d\varepsilon dv.$$

Fasst man alle Moleküle, welche eine gegebene absolute Geschwindigkeit v haben, ins Auge, so findet man für deren mittlere Geschwindigkeit parallel der y-Axe den Werth

$$\frac{v \int_0^\pi e^{2hbv\cos\varepsilon} \cos\varepsilon \sin\varepsilon d\varepsilon}{\int_0^\pi e^{2hbv\cos\varepsilon} \sin\varepsilon d\varepsilon} = v \left(\frac{e^{4hbv}+1}{e^{4hbv}-1} - \frac{1}{2hbv} \right),$$

der sich für kleine Werthe von b auf $\frac{2hbv^2}{3}$ reducirt, welch' letzteren Werth man natürlich noch einfacher findet, wenn man von vorneherein b sehr klein annimmt. Die mittlere Geschwindigkeit parallel der y-Axe ist also nicht etwa für alle Moleküle gleich b, sondern grösser für die geschwinderen Moleküle. Ist b nicht constant, sondern gleich Bx, wie dies bei Gasreibung der Fall ist, so ist daher ebenfalls das mittlere Bewegungsmoment der Moleküle, welche die Geschwindigkeit v haben, nicht gleich PBx, sondern gleich $\frac{2h}{3}PBxv^2$. Lässt man alle Rechnungen Herrn Tait's vollkommen ungeändert, während man nur statt des Ausdruckes PBx, den er in der 2. Abhandlung S. 260, Zeile 6 von oben einführt, den hier gefundenen Ausdruck $\frac{2h}{3}PBxv^2$ substituirt, so gelangt man ebenfalls zu der O. E. Meyer'schen Formel für den Reibungscoëfficienten (vgl. II. Theil meiner Theorie der Gasreibung, S. 46). Man hat dann von vorneherein das richtige Correctionsglied von der Grössenordnung B an die Bewegung jedes Moleküls angebracht und kann im Übrigen den speciellen Zustand eines ruhenden Gases der Rechnung zu Grunde legen.

2. Ein Zustand eines einzelnen Gases, welcher total von dem speciellen verschieden ist, muss sich wohl ohne Zweifel mit ähnlicher Raschheit dem speciellen nähern, wie sich die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls bei zwei gemischten Gasen ausgleicht, nicht aber müssen sich nothwendig auch beliebige unbedeutende und eine bestimmte Gesetzmässigkeit befolgende Abweichungen vom speciellen Zustande, wie sie durch Gasreibung etc. hervorgerufen werden, mit derselben Geschwindigkeit ausgleichen. Über diesen letzteren Punkt können, wie ich glaube, nur die Gleichungen Aufschluss geben, welche ich in meinen älteren Abhandlungen aufgestellt habe und welche die Berechnung einer Grösse erlauben, die für den speciellen Zustand ein Minimum wird. Der Unterschied des Werthes, den diese Grösse für einen bestimmten Zustand hat, von diesem Minimalwerthe, liefert dann das Mass, wie weit dieser Zustand vom speciellen abweicht; der Werth des Differentialquotienten dieser Grösse nach der Zeit gibt

die Geschwindigkeit, mit welcher sich dieser Zustand dem speciellen nähert.

Um wieder zum Beweise des Avogadro'schen Gesetzes zurückzukehren, so wurde in dem, was eingangs über diesen Gegenstand gesagt wurde, sowie in allen meinen älteren Abhandlungen über das Verhältniss $N_1 : N_2$ keine beschränkende Annahme gemacht, aber doch vorausgesetzt, dass auch die kleinere dieser Zahlen sehr gross ist, wenn auch die grössere noch beliebig vielmal grösser sein kann. Herr Burbury[1] geht noch weiter, indem er die beiden eingangs mit gesperrter Schrift gedruckten Sätze selbst dann noch aufrecht hält, wenn von der einen Gasart nur ein einziges Molekül vorhanden ist. Ich habe dieser Behauptung, welche natürlich blos mathematisches, kein physikalisches Interesse hat, beigestimmt und thue dies noch. Da jedoch die Giltigkeit dieser Behauptung wieder eine ganz neue Frage ist, von der die Richtigkeit des bisher Gesagten nicht im Mindesten abhängt, so will ich nicht durch ihre Discussion die Polemik noch mehr in die Länge ziehen und bemerke nur, dass der Einwand Herrn Tait's bezüglich der Wirkung der Umkehrung der Richtung sämmtlicher Geschwindigkeiten, welche erst nach Eintritt des speciellen Zustandes geschehen und dann nicht blos das eine, sondern auch alle anderen Moleküle treffen müsste, schon in meiner Abhandlung „Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie“[2] seine Widerlegung fand. Von einem willkürlich gewählten, nicht speciellen Zustande gelangt man unter den Annahmen Burbury's (freilich vielleicht erst nach sehr langer Zeit) zum speciellen Zustande. Würde man dagegen im Anfangs gewählten Zustande die Richtungen sämmtlicher Geschwindigkeiten umkehren, so würde man nach rückwärts nicht etwa (oder doch nur während einiger Zeit) zu Zuständen gelangen, welche vom speciellen noch weiter entfernt sind; man müsste vielmehr schliesslich auch nach rückwärts wieder zum speciellen Zustande gelangen.

---

[1] Burbury, Phil. mag. 5. ser., vol. 21, S. 481, 1886.

[2] Boltzmann, Wien. Sitzber. Bd. 75, II. Abschnitt, 1877.

§. 2. Über den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes.

Herr Tait gibt in der zweiten Abhandlung zu, dass sein erster Beweis dieses Gesetzes mangelhaft war, indem der Grund, den er dafür anführte, dass $F(xyz)$ das Product dreier Functionen sein müsse, von denen eine nur x, die zweite nur y, die dritte nur z enthalte, nicht stichhaltig war. Unter $F(xyz)\,dxdydz$ ist dabei die Wahrscheinlichkeit zu verstehen, dass die nach den Coordinatenaxen geschätzten Geschwindigkeitscomponenten eines Molekülles zwischen den Grenzen x und $x+dx$, y und $y+dy$ und z und $z+dz$ respective liegen. Allein ich kann in dem von Herrn Tait auf S. 252 und 253 seiner zweiten Abhandlung Gesagten neuerdings nichts weniger als einen exacten, bindenden Beweis hiefür erblicken. Dass sich diejenige Gruppe von Molekülen, welche er daselbst als die Minorität bezeichnet, gerade so verhält, als ob sie allein zwischen zwei materiellen Ebenen eingeschlossen wäre und als ob alle Centrallinien im Momente des Zusammenstosses diesen Ebenen parallel wären, wird von ihm zwar behauptet, allein ohne den mindesten Beweis. Da ja ein Molekül dieser Minorität unendlichmal öfter mit einem Molekül der Majorität als mit einem anderen Molekülle der Minorität zusammenstösst, wobei sich beständig die x-, y- und z-Componenten der Geschwindigkeiten austauschen, so ist nicht einzusehen, warum sich die Moleküle der Minorität so verhalten sollten, als ob sie allein vorhanden wären, wenn man nicht das Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz schon als bewiesen annimmt. Der Zustand der Molekülle der Minorität wird freilich stationär sein, aber mitbedingt durch den Zustand der Moleküle der Majorität. Die relative Bewegung der Moleküle der Minorität gegen die der Majorität ist aber verschieden für verschiedene Werthe der Geschwindigkeit x, mit welcher sehr nahezu sich sämmtliche Moleküle der Minorität parallel der Abscissenaxe bewegen. Daher könnte die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Werthe der y- und z-Componenten der Geschwindigkeit ganz gut auch von dem Werthe des x für die betreffenden Minoritätsmolekülle abhängig sein.

Sei z. B., um nur einen Fall ganz willkürlich herauszugreifen, $x =$ der doppelten mittleren Geschwindigkeit eines Moleküls oder noch etwas grösser; dann wird es nur sehr wenige Moleküle der Majorität geben, welche kleine relative Geschwindigkeiten gegen die der Minorität haben. Relativ gegen jedes Molekül der Minorität wird sich mehr als die Hälfte der Moleküle der Majorität mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche gleich der doppelten mittleren Geschwindigkeit oder noch grösser ist. Da sich diese grosse relative Geschwindigkeit bei den Stössen fortwährend in Geschwindigkeit parallel der Y- oder Z-Axe umsetzt, so wäre es ganz gut möglich, dass für so grosse Werthe des x unter den Minoritätsmolekülen grosse Geschwindigkeitscomponenten in der Y- und Z-Richtung vorherrschen würden, wogegen für kleine x unter den Minoritätsmolekülen die kleinen y- und z-Componenten der Geschwindigkeit mehr vertreten wären. Aus dem Verhalten der verschiedenen Gruppen einer Communität kann daher blos geschlossen werden, dass die Zahl derjenigen Moleküle der Minorität, für welche die nach der Y- und Z-Axe geschätzten Geschwindigkeitscomponenten zwischen y und $y+dy$, respective z und $z+dz$ liegen, im Durchschnitte immer dieselbe bleibt, also von der Zeit t unabhängig ist, nicht aber, dass das Verhältniss dieser Zahl zur Gesammtzahl der Minoritätsmoleküle unabhängig von x ist. Ich stelle hier dem Ausspruche De Morgans den anderen gegenüber, dass man sich gerade in der Wahrscheinlichkeitsrechnung nicht mit allgemeinen Phrasen begnügen darf, sondern jede Behauptung haarscharf auf ihre Richtigkeit prüfen muss, auf die Gefahr hin, durch klare, streng logische Entwickelungen schwerfällig zu werden. Die blosse räumliche Ausdehnung mathematischer Entwickelungen dürfte doch kaum der richtige Prüfstein ihrer Brauchbarkeit für die Physik sein.

Mit seinem Beweise des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes fällt aber zugleich Herrn Tait's Beweis des Avogadro'schen Gesetzes, welcher ja das erstere Gesetz voraussetzt, oder er wird wenigstens überflüssig, da bei dem zweiten Maxwell'schen und meinem Beweise des ersteren Gesetzes das Avogadro'sche ohnedies unter einem mitbewiesen wird, ein anderer Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes aber bis heute nicht existirt.

(Wenn etwa das Gas in constanter Bewegung begriffen wäre, so müsste unter x der Unterschied der Geschwindigkeitscomponenten eines Moleküls von der mittleren aller Moleküle verstanden werden und Ähnliches müsste für y und z gelten, falls dann die Geschwindigkeitsvertheilung unter den Minoritätsmolekülen dieselbe Function von x, y, z wie bei einem ruhenden Gase sein sollte.)

§. 3. Über die mittlere Weglänge.

Die mittlere Weglänge eines Gasmoleküls dürfte am natürlichsten nach dem Vorgange Maxwell's dahin definirt werden, dass man aus allen Wegen, welche alle in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle während der Zeiteinheit von einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegen, das arithmetische Mittel nimmt. Herr Tait dagegen schlägt in der 1. Abhandlung der Edinb. transact. pag. 74 vor, alle Gasmoleküle, die sich in der Volumeneinheit befinden, in einem bestimmten Zeitmomente ins Auge zu fassen und zu beobachten, welchen Weg jedes dieser Moleküle vom gegebenen Zeitmomente an zurücklegt, bis es zum nächsten Male mit einem anderen zum Zusammenstosse gelangt. Aus allen diesen Wegen nimmt dann Herr Tait das arithmetische Mittel. Bei der Maxwell'schen Methode werden von jedem Moleküle so viele Wege in das arithmetische Mittel einbezogen, als es in der Zeiteinheit Zusammenstösse macht; bei der Methode Tait's dagegen wird von jedem Moleküle nur ein einziger Weg gezählt; da die rascheren Moleküle häufiger zusammenstossen, und durchschnittlich von einem Zusammenstosse bis zum nächsten längere Wege zurücklegen als die langsameren, so werden bei der ersteren Methode die längeren Wege verhältnissmässig öfter gezählt, daher muss auch das Mittel grösser ausfallen als bei der zweiten Methode. Um die mittlere Weglänge nach der ersten Methode zu berechnen, beobachte man alle Zusammenstösse, welche jedes in der Volumeneinheit enthaltene Molekül während einer ganzen Secunde erleidet, notire alle Wege, welche jedes Molekül zwischen je zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen zurücklegt, und nehme aus allen diesen Wegen das arithmetische Mittel. Seien entsprechend den Bezeichnungen Herrn Tait's n Moleküle in der Volumeneinheit, von denen $n.n_v$ eine Geschwin-

digkeit haben, welche zwischen v und $v + dv$ liegt, so dass $\Sigma n_v = 1$ ist. Diese letzteren Moleküle sollen in der Secunde $N_v$mal mit anderen zusammenstossen und ihr mittlerer Weg dabei p_v sein, so dass $N_v . p_v = v$ ist. Da N_v zugleich angibt, wieviel Wegstücke jedes der $n . n_v$ Moleküle in der Secunde zurücklegt, so ist nach der Maxwell'schen Definition der mittlere Weg

$$\lambda_1 = \frac{\Sigma n n_v N_v p_v}{\Sigma n n_v N_r} = \frac{\Sigma n_v v}{\Sigma n_v v : p_v}.$$

Es ist dies genau die Formel, welche Maxwell,[1] O. E. Meyer[2] etc. benutzten, und welche liefert $\lambda_1 = 0 \cdot 707\,\lambda$. Hiebei ist λ der mittlere Weg, welcher einem Molekule zukäme, wenn alle anderen ohne Änderung der Grösse und der auf die Volumeneinheit entfallenden Zahl ruhen würden. Nach der Methode, welche Herr Tait vorschlägt, hat man von jedem der $n . n_r$ Moleküle nicht N_v Glieder, sondern nur ein einziges Glied p_v in das arithmetische Mittel aufzunehmen, und erhält somit

$$\lambda_2 = \frac{\Sigma n n_v p_v}{\Sigma n n_r} = \Sigma n_v p_v = 0 \cdot 677\lambda.$$

Gemäss dem Gesagten dürfte Herr Tait entschieden im Unrechte sein, wenn er die von Maxwell stammende Definition der mittleren Weglänge als eine irrige bezeichnet; sie scheint mir im Gegentheile naturgemässer, als die beiden neuen Tait'schen Definitionen. Für diejenigen, welche sich für die numerischen Werthe interessiren, bemerke ich, dass ich schon vor etwa 20 Jahren bei Gelegenheit ähnlicher Untersuchungen, welche unpublicirt liegen blieben, fand:

$$\int_0^\infty \frac{4x^3 e^{-x^2} dx}{x e^{-x^2} + (2x^2+1)\int_0^x e^{-x^2} dx} = 0 \cdot 650511$$

$$\int_0^\infty \frac{4x^4 e^{-x^2} dx}{x e^{-x^2} + (2x^2+1)\int_0^x e^{-x^2} dx} = 0 \cdot 677464$$

$$\int_0^\infty \frac{4x^5 e^{-x^2} dx}{x e^{-x^2} + (2x^2+1)\int_0^x e^{-x^2} dx} = 0 \cdot 838264$$

[1] Phil. mag. 4 ser., vol. 19, 1860.

[2] Theorie der Gase, Breslau 1877, S. 294.

welche Werthe genauer als die von Herrn Tait angeführten sein dürften. Die Gesammtzahl der Zusammenstösse, welche alle in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle in einer Secunde machen, ist $\Sigma n n_v N_v = \Sigma n n_v v : p_v$. Nur das dritte dieser Integrale wurde, wie bereits in §. 1 bemerkt, im II. Theile meiner Theorie der Gasreibung in Formel 9, S. 45, publicirt. Noch ein Umstand verdient Erwähnung. Es wurde immer gesprochen, als ob während der ganzen Secunde dieselben $n.n_v$ Moleküle sich mit einer Geschwindigkeit bewegen würden, welche zwischen v und $v+dv$ liegt. In Wirklichkeit wechseln die Geschwindigkeiten der Moleküle beständig. Da aber durchschnittlich für ein Molekül, welche die Geschwindigkeit v verliert, wieder ein anderes dieselbe Geschwindigkeit annimmt, so führt die obige Ausdrucksweise zu keinem falschen Resultate.

§. 4. Über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken.

Auch gegen meine Berechnung des Wärmegleichgewichtes in einem Gase, auf welches äussere Kräfte wirken,[1] erhebt Herr Tait in der ersten Abhandlung in den Edinb. trans. pag. 91 Bedenken, und behandelt diesen Fall in anderer Weise, indem er von einer Voraussetzung ausgeht, welche er auf S. 92 der oben citirten Abhandlung am Schlusse des Abschnittes 31 mit Cursivschrift anführt. Man hat da wohl zu unterscheiden zwischen den definirenden Annahmen, die nur den Zweck haben, das Problem, welches man mathematisch behandeln will, zu definiren, und zwischen einer unbewiesenen Voraussetzung, dass aus den gemachten definirenden Annahmen sich gewisse Consequenzen ergäben. Wenn man z. B. annimmt, dass die Moleküle elastische Kugeln, die Gefässwände undeformirbare elastische Ebenen seien etc. etc., so sind dies definirende Annahmen. In der Natur sind diese Annahmen sicher nicht exact erfüllt, aber dadurch wird die innere Folgerichtigkeit der an sie geknüpften Consequenzen nicht beeinträchtigt. Zu den Voraussetzungen der letzteren Art aber gehört die oben angeführte des Herrn Tait,

[1] L. Boltzmann, Sitzber. d. Wiener Akad. Bd. 72, 1875, Bd. 74, 1876.

da derselbe keinen Beweis liefert, dass sie eine mathematische Consequenz der gemachten definirenden Annahmen ist. Auch ich bin sicher, dass meine definirenden Annahmen den Eigenschaften der wirklichen Gase in vielen Dingen nur äusserst unvollkommen entsprechen; dagegen ist sowohl mein Beweis des Avogadro'schen Gesetzes, als auch meine Berechnung des Wärmegleichgewichts eines schweren Gases von nachträglichen unbewiesenen Voraussetzungen frei. Um dies zu zeigen, will ich unter Benützung der in den seither verflossenen zwölf Jahren erschienenen Arbeiten anderer über diesen Gegenstand eine, wie mir scheint, bedeutend vereinfachte Behandlung dieses Problems geben. Und zwar will ich mich hiebei ganz der Methode bedienen, welche Herr H. A. Lorentz in seiner Abhandlung: „Über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekülen“[1] zuerst angewendet hat.

Ich nehme an, wir hätten ein Gas, welches in bekannter Weise aus lauter gleichbeschaffenen einatomigen Molekülen besteht, und in einem allseitig von festen Wänden begrenzten Gefässe eingeschlossen ist. Die Gestalt des Gefässes denken wir uns der Einfachheit halber unveränderlich. Jedes Molekül sei eine feste, absolut elastische Kugel von der Masse m, welche zudem beim Stosse nur unendlich wenig deformirt werden soll, und deren Durchmesser verschwindend klein gegen die mittlere Weglänge ist. Die Moleküle sollen auch an den Gefässwänden wie vollkommen elastische Kugeln reflectirt werden.

Ausser diesen elastischen Kräften sollen noch äussere Kräfte auf die Gasmoleküle wirken, u. zw. seien mX, mY, mZ die nach den Coordinatenaxen geschätzten Componenten der äusseren Kraft, welche auf ein Molekül wirkt, dessen Centrum die Coordinaten x, y, z hat. Diese äusseren Kräfte sollen nicht von der Zeit abhängen, sollen ein Potential besitzen und innerhalb eines Raumes von den Dimensionen der mittleren Weglänge nahe constant sein. Wir wollen das Geschwindigkeitsdiagramm construiren, indem wir vom Coordinatenursprunge aus die Geschwindigkeit jedes Moleküles in Grösse und Richtung auftragen. Der Endpunkt der dadurch entstehenden Geraden heisse der Geschwindigkeitspunkt des betreffenden Moleküls. Wir heben

[1] H. A. Lorentz, Diese Sitzungsber., Bd. 95, S. 117, 1887.

aus der Gesammtheit der Molekülе diejenigen hervor, für welche die Coordinaten des Centrums zwischen den Grenzen

$$x \text{ und } x+dx,\ y \text{ und } y+dy,\ z \text{ und } z+dz \qquad 1)$$

und die Geschwindigkeitscomponenten zwischen den Grenzen

$$\xi \text{ und } \xi+d\xi,\ \eta \text{ und } \eta+d\eta,\ \zeta \text{ und } \zeta+d\zeta \qquad 2)$$

liegen, und von denen wir sagen wollen, sie liegen im Parallelepiped $dx\ dy\ dz$, ihr Geschwindigkeitspunkt im Parallelepiped $d\xi\ d\eta\ d\zeta$. Die Anzahl dieser Molekülе werde mit

$$f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)\ do\ d\omega \qquad 3)$$

bezeichnet, wobei $do = dx\,dy\,dz$, $d\omega = d\xi\,d\eta\,d\zeta$ ist.

Wir schreiben hier auch noch die Zeit t unter dem Functionszeichen, um den allgemeinen Fall zu umfassen, dass das Gas unter dem Einflusse der äusseren Kräfte in Bewegung ist; für den Ruhezustand muss natürlich die Function f von der Zeit unabhängig sein.

Wir denken uns nun mit Lorentz eine zweite Function der 7 Variablen $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$ gebildet, welche wir mit φ bezeichnen wollen. Diese Function soll eine ganz willkürlich gewählte sein. Sie kann von der Function f ganz unabhängig sein, oder auch in irgend einer Weise mit ihr zusammenhängen (z. B. mit f identisch, oder gleich dem natürlichen Logarithmus von f sein, etc. etc.). Substituiren wir in φ die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten des Centrums irgend eines Molekülс, so erhalten wir den zur Zeit t dem betreffenden Molekülе entsprechenden Werth von φ. Die Summe der allen Molekülen zur Zeit t entsprechenden Werthe von φ bezeichnen wir mit $\Sigma(\varphi)$.

Wir können dann offenbar schreiben:

$$\Sigma\varphi = \int \varphi . f . do\ d\omega, \qquad 4)$$

wobei das Zeichen $\int$ eine Integration bezüglich der Variablen ξ, η, ζ von $-\infty$ bis $+\infty$, bezüglich der Variablen x, y, z aber über das gesammte Volumen des Gefässes bedeutet. Eine Veränderung der Summe $\Sigma\varphi$ wird während einer unendlich kleinen Zeit δt durch verschiedene Ursachen bewirkt werden:

1. dadurch, dass die Function φ die Zeit explicit enthält. Die hiedurch bewirkte Veränderung soll durch ein vorgesetztes δ_1 bezeichnet werden. Es ist also

$$\delta_1 \Sigma\varphi = \delta t \int \frac{\partial \varphi}{\partial t} \cdot f \, do \, d\omega, \qquad 5)$$

2. dadurch, dass das Molekül, welches zur Zeit t die Coordinaten x, y, z und die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hatte, zur Zeit $t+\delta t$ die Coordinaten $x+\xi\delta t$, $y+\eta\delta t$, $z+\zeta\delta t$ und die Geschwindigkeitscomponenten $\xi+X\delta t$, $\eta+Y\delta t$, $\zeta+Z\delta t$ hat. Die gesammte hiedurch bewirkte Veränderung von $\Sigma\varphi$ wird sein

$$\delta_2 \Sigma\varphi + \delta_3 \Sigma\varphi,$$

wobei

$$\delta_2 \Sigma\varphi = \delta t \int \left(\xi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \eta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) do \, d\omega \qquad 6)$$

$$\delta_3 \Sigma\varphi = \delta t \int \left(X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) do \, d\omega. \qquad 7)$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \xi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \eta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial z} + X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) \delta t = \delta' \varphi, \qquad 8)$$

so wird

$$\delta_1 \Sigma\varphi + \delta_2 \Sigma\varphi + \delta_3 \Sigma\varphi = \int \delta' \varphi f \, do \, d\omega \qquad 9)$$

Von der Integration sollten hier, genau genommen, diejenigen Moleküle ausgeschlossen werden, welche während der Zeit δt mit anderen zusammenstossen. Da aber die Zahl dieser Moleküle unendlich klein wie δt ist, und die Integrale ausserdem noch mit δt multiplicirt sind, so entstehen hiedurch blos Glieder von der Grössenordnung $(\delta t)^2$, welche vernachlässigt werden dürfen.

3. Erfährt noch $\Sigma\varphi$ eine Veränderung durch die Zusammenstösse, welche während der Zeit δt erfolgen, und es muss auch noch diese Veränderung, welche wir mit $\delta_4 \Sigma\varphi$ bezeichnen wollen, berechnet werden. Ich verfahre da ebenfalls ganz wie Lorentz an der citirten Stelle. Ich hebe von allen Zusammenstössen, welche im Parallelepipede $dx\,dy\,dz$ während der Zeit δt geschehen, blos diejenigen hervor, für welche vor dem Stosse die

Geschwindigkeitscomponenten des einen der stossenden Moleküle zwischen den Grenzen 2) liegen, während die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der stossenden Moleküle zwischen den Grenzen

$$u \text{ und } u+du,\ v \text{ und } v+dv,\ w \text{ und } w+dw \qquad 10)$$

liegen soll, endlich soll die Richtung der Centrilinie C beider Moleküle für die hervorgehobenen Zusammenstösse im Momente des Stosses innerhalb eines unendlich schmalen Kegels von bestimmter Richtung im Raume und der Öffnung $d\lambda$ liegen. Bedeutet σ den Durchmesser der Moleküle, V deren relative Geschwindigkeit und ϑ den spitzen Winkel der Richtungen von V und C, so ist die Zahl der hervorgehobenen Zusammenstösse

$$dn = \sigma^2 f f_1 V \cos\vartheta \, dod\omega \, dp \, d\lambda \, \partial t \qquad 11)$$

wobei

$$f = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t),\ f_1 = f(x, y, z, u-\xi,\ v-\eta,\ w-\zeta,\ t),$$
$$dp = du\,dv\,dw \text{ ist.} \qquad 12)$$

Da wir die Massen als gleich voraussetzen, so sind nämlich die Geschwindigkeitscomponenten des zweiten der stossenden Moleküle vor dem Stosse nur unendlich wenig von $u-\xi$, $v-\eta$, $w-\zeta$ verschieden. Nach dem Stosse sollen die Geschwindigkeitscomponenten des ersten der stossenden Moleküle zwischen den Grenzen

$$\xi' \text{ und } \xi'+d\xi',\ \eta' \text{ und } \eta'+d\eta',\ \zeta' \text{ und } \zeta'+d\zeta' \qquad 13)$$

liegen, die des zweiten Moleküls sind dann unendlich wenig von $u-\xi'$, $v-\eta'$, $w-\zeta'$ verschieden.

Es hat dann die Function φ für die beiden Moleküle vor dem Stosse die Werthe:

$$\varphi(x, y, z,\ \xi, \eta, \zeta, t) \text{ und } \varphi(x, y, z\ u-\xi,\ v-\eta,\ w-\zeta, t)$$

wofür wir der Kürze halber φ und φ_1 schreiben wollen. Nach dem Zusammenstosse aber hat φ für dieselben Moleküle die Werthe

$$\varphi(x, y, z,\ \xi', \eta', \zeta', t) \text{ und } \varphi(x, y, z\ u-\xi', v-\eta', w-\zeta', t),$$

wofür wir φ' und φ_1' schreiben wollen. Unendlich kleine Grössen von der Ordnung ∂t können hiebei vernachlässigt werden (es kann

also z. B. in den beiden letzten Ausdrücken t statt $t+\delta t$ geschrieben werden), da die Grössen φ, φ_1, φ' und φ'_1 in die Gleichung 18) mit einem Factor multiplicirt eingehen, der selbst unendlich klein von der Ordnung δt ist. Durch jeden dieser Zusammenstösse wird daher $\Sigma\varphi$ um $\varphi+\varphi_1$ vermindert, dagegen um $\varphi'+\varphi'_1$ vermehrt. Durch alle hervorgehobenen Zusammenstösse vereint wird also $\Sigma\varphi$ um

$$dn(\varphi'+\varphi'_1-\varphi-\varphi_1)$$

vermehrt. Wir wollen nun vereint mit der Wirkung der bisher hervorgehobenen Zusammenstösse die Wirkung derjenigen betrachten, welche im Volumelemente do während der Zeit δt gerade in umgekehrter Weise verlaufen, und welche wir der Kürze halber die umgekehrten Zusammenstösse nennen wollen. Es werden diese letzteren also diejenigen sein, bei denen die Geschwindigkeitscomponenten des Schwerpunktes und die Lage der Centrilinie der Kugeln im Momente des Zusammenstosses genau zwischen denselben Grenzen liegen, wie bei den zuerst hervorgehobenen, bei denen aber die Geschwindigkeitscomponenten des ersten stossenden Moleküls im Momente des Beginnes des Zusammenstosses zwischen den Grenzen 13) liegen, so dass die des zweiten der stossenden Moleküle im Momente des Beginnes des Zusammenstosses unendlich wenig von $u-\xi'$, $v-\eta'$, $w-\zeta'$ verschieden sind. Dagegen werden, wie man sofort einsieht, für die umgekehrten Zusammenstösse nach dem Stosse die Geschwindigkeitscomponenten des ersten der stossenden Moleküle zwischen den Grenzen 2) liegen, die des zweiten aber unendlich wenig von $u-\xi$, $v-\eta$, $w-\zeta$ verschieden sein. Durch jeden der umgekehrten Zusammenstösse wird daher $\Sigma\varphi$ um $\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi'_1$ vermehrt, und bezeichnen wir mit dn' die Gesammtzahl der umgekehrten Zusammenstösse, so wird durch sie $\Sigma\varphi$ während der Zeit δt um

$$dn'.(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi'_1)$$

vermehrt. Dieselbe Grösse erfährt daher durch alle zuerst hervorgehobenen und die ihnen entsprechenden umgekehrten Zusammenstösse vereint den Zuwachs:

$$\Delta = (dn-dn')(\varphi'+\varphi'_1-\varphi-\varphi_1). \qquad 14)$$

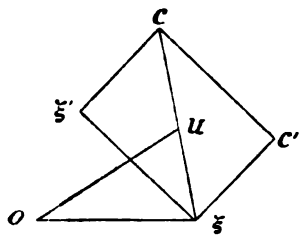
Genau wie die Formel 11) ergibt sich zunächst

$$dn' = \sigma^2 f' f_1' V \cos\vartheta \, do \, d\omega' \, dp \, d\lambda \, \delta t, \qquad 15)$$

wobei

$$f' = f(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t), \quad f_1' = f(x, y, z, u - \xi', v - \eta', w - \zeta', t),$$
$$d\omega' = d\xi' \, d\eta' \, d\zeta' \text{ ist.}$$

Um $d\omega'$ durch $d\omega$ auszudrücken, muss man Grösse und Lage der Geschwindigkeit des Schwerpunktes, sowie die Richtung der Centrilinie im Momente des Stosses sich vollkommen unveränderlich denken. Dagegen die Geschwindigkeitscomponenten des ersten der stossenden Moleküle zwischen den Grenzen 2) variiren lassen. — In der nachstehenden Figur, in welcher das Rechteck $\xi\xi' CC'$ nicht in derselben Ebene wie das Dreieck $O\xi u$ zu liegen braucht, sei $O\xi$ die Geschwindigkeit des ersten Moleküls vor dem Stosse, Ou die Geschwindigkeit des Schwerpunktes beider Moleküle, und $\xi C'$ die Richtung der Centrilinie im Momente des Stosses. Die nicht gezeichneten geraden Verbindungslinien $O\xi'$, OC, und OC' stellen daher respective die Geschwindigkeit des ersten Moleküls nach dem Stosse, die des zweiten vor, und die des zweiten nach dem Stosse dar. — Wir haben jetzt die Punkte O und u und die Richtung von $\xi C'$ unverändert zu erhalten, wogegen der Punkt ξ das ganze Innere des Parallelepipeds $d\omega$ beschreiben muss. Da hiebei die Figur $\xi\xi' CC'$ immer ein Rechteck, und u immer dessen Centrum bleiben muss, so sieht man sofort, dass der Punkt ξ' ein dem Parallelepipede $d\omega$ congruentes Parallelepiped $d\omega'$ beschreibt, welches nichts Anderes als das Product der Differentiale $d\xi' \, d\eta' \, d\zeta'$ darstellt. Es ist also $d\omega = d\omega'$. (Eine weit ausführlichere Darstellung dieser Coordinatentransformation und ihrer Beziehung zu verschiedenen Formeln der kinetischen Gastheorie habe ich in meiner Abhandlung „Über die zum Beweise des Avogadro'schen Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen“ [1] gegeben. Herr H. A. Lorentz erreicht die grösste Einfachheit, indem er die Geschwindigkeitscomponenten



[1] Boltzmann, Diese Sitzungsber. Bd. XCIV, S. 637, 1886.

des Schwerpunktes statt der von mir pag. 641 gebrauchten Componenten die relative Geschwindigkeit einführt.) Man erhält daher aus Formel 15)

$$dn' = \sigma^2 f' f_1' V \cos\vartheta \, do \, d\omega \, dp \, d\lambda \, \delta t \qquad 16)$$

sowie aus Formel 14)

$$\Delta = (\varphi' + \varphi_1' - \varphi - \varphi_1)(f f_1 - f' f_1') \sigma^2 V \cos\vartheta \, do \, d\omega \, dp \, d\lambda \, \delta t. \qquad 17)$$

Um hieraus $\delta_4 \Sigma\varphi$ zu finden, haben wir diesen Ausdruck bezüglich aller mit d bezeichneten Differentiale über alle möglichen Werthe zu integriren, was wir durch ein einziges Integralzeichen ausdrücken wollen.

Dabei ist aber zu beachten, dass wir nach Ausführung der Integration jeden Zusammenstoss viermal gezählt haben. Indem wir nämlich die Integration über alle zuerst hervorgehobenen Zusammenstösse erstreckt haben, haben wir schon alle Zusammenstösse gezählt, bei weiterer Erstreckung der Integration über alle umgekehrten Stösse haben wir alle Stösse zum zweitenmale gezählt; ausserdem wurde sowohl bei der ersten als bei der zweiten Integration jeder einzelne Stoss doppelt gezählt, indem das Molekül mit den Geschwindigkeitscomponenten $\xi\eta\zeta$ sowohl das erste als auch das zweite der zusammenstossenden Moleküle sein kann.

Es ist also schliesslich

$$\delta_4 \Sigma\varphi = {}^1/_4 \sigma^2 \delta t \int (\varphi' + \varphi_1' - \varphi - \varphi_1)(f f_1 - f' f_1') V \cos\vartheta \, do \, d\omega \, dp \, d\lambda \qquad 18)$$

Der gesammte Zuwachs $\delta\Sigma\varphi$, welchen $\Sigma\varphi$ während der Zeit δt erfährt, ist die Summe der Ausdrücke 5), 6), 7) und 18). Da die Function φ bisher ganz willkürlich gelassen wurde, so steht nichts im Wege, dass wir nun setzen:

$$\varphi = lf,$$

wobei l den natürlichen Logarithmus bedeutet. Dann wird

$$\delta_1 \Sigma\varphi = \delta t \int \frac{\partial f}{\partial t} \cdot do \, d\omega \qquad 19)$$

Dies ist einfach die Veränderung, welche die Gesammtzahl der im Raume enthaltenen Moleküle während der Zeit δt erfährt,

also offenbar $= 0$, da wir annehmen, dass die Wände des Gefässes fest sind.

$\delta_2 \Sigma\varphi$ besteht nach Formel 6) aus drei Summanden. Integriren wir den ersten derselben nach x, den zweiten nach y, den dritten nach z, so ergibt sich:

$$\delta_3 \Sigma\varphi = \delta t \int f n ds d\omega, \qquad 20)$$

wobei ds ein Oberflächenelement des Gefässes, n die Geschwindigkeitscomponente eines Moleküls normal zum betreffenden Oberflächenelemente bezeichnet.

Wir können für jedes Oberflächenelement ds statt $\xi\,\eta\,\zeta$ drei neue Variable einführen, nämlich die Componenten der Geschwindigkeit in der Richtung der Gefässnormalen, und in zwei darauf senkrechten Richtungen, welche wir mit $n\,q\,r$ bezeichnen wollen. Das Integrale 20) geht dann über in

$$\delta t \int f n ds dn dq dr, \qquad 20a)$$

wobei bezüglich n, q, r von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integriren ist. Da wir nun annehmen, dass die Moleküle an den festen Wänden wie elastische Kugeln reflectirt werden, so müssen genau dieselben Moleküle, welche mit gewissen Werthen von q, r gegen die Wand anfliegen, mit denselben Werthen von q und r von der Wand wieder zurückkehren. Die anfliegende Moleküle unterscheiden sich von der zurückkehrenden nur durch das Zeichen von n. Es bleibt also die Function f unverändert, wenn q und r unverändert bleiben, und nur n sein Zeichen ändert, woraus folgt, dass in dem Integrale 20 a) je zwei Glieder sich tilgen, also dieses Integrale selbst den Werth 0 besitzt.

Ebenso können wir von den drei Summanden, aus denen nach Gleichung 7) die Grösse $\delta_3 \Sigma\varphi$ besteht, den ersten nach ξ, den zweiten nach η, den dritten nach ζ zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ integriren. Da nun für unendliche Werthe der Geschwindigkeiten f nothwendig verschwinden muss, so sieht man, dass auch $\delta_3 \Sigma\varphi = 0$ ist.

Wäre das Gas zu Anfang der Zeit in einem endlichen, aber nicht von Wänden umschlossenen Raume (dem Integrationsraume) vorhanden, so würde der Ausdruck 19) negativ, und zwar dem Zahlenwerthe nach gleich der Zahl der Moleküle sein, welche

während der Zeit δt aus dem Integrationsraume heraustreten. Die Anzahl dieser Moleküle würde aber dann genau gleich dem Ausdrucke 20) sein, so dass $\delta_1 \Sigma\varphi + \delta_2 \Sigma\varphi$ noch immer $= 0$ wäre. Ebenso würde $\delta_1 \Sigma\varphi$ einen negativen und $\delta_3 \Sigma\varphi$ einen gleich grossen positiven Werth annehmen, wenn die Geschwindigkeiten der Moleküle zu Anfang der Zeit zwischen endlichen Grenzen eingeschlossen wären.

Will man die Gleichung

$$\delta_1 \Sigma\varphi + \delta_2 \Sigma\varphi + \delta_3 \Sigma\varphi = 0 \qquad 21)$$

ohne Anwendung einer Integration nach einer der Coordinaten oder Geschwindigkeiten direct beweisen, so kann man so verfahren: Man denke sich jeden Punkt des Parallelepipeds do mit den Geschwindigkeitscomponenten $\xi\eta\zeta$, ebenso jeden des Parallelepipeds $d\omega$ mit den Geschwindigkeitscomponenten XYZ im Raume fortbewegt, wobei die ersteren Punkte natürlich gerade so wie die Moleküle an den Wänden reflectirt und auch die letzteren dabei entsprechend geändert werden müssen.

Da X, Y, Z nicht Functionen von $\xi\eta\zeta$ sind, so ändert dabei keines der Parallelepipede seine Grösse. Die Parallelepipede sollen in ihrer ursprünglichen Lage mit do und $d\omega$, in der neuen, in welche sie durch das Fortwandeln ihrer Punkte während der Zeit δt kommen, mit do^* und $d\omega^*$ bezeichnet werden. φ sei der Werth dieser Function zur Zeit t, wenn darin für die Variablen die Werthe substituirt werden, welche den Mittelpunkten der Parallelepipede do und $d\omega$ entsprechen, während diese Function zur Zeit $t + \delta t$ den Werth φ^* annehmen soll, wenn für die Variablen die Werthe substituirt werden, welche den Mittelpunkten von do^* und $d\omega^*$ entsprechen; dann ist

$$\varphi^* - \varphi = \delta t\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \xi\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \eta\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial z} + X\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} + Y\frac{\partial\varphi}{\partial\eta} + Z\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right),$$

welche Grösse wir schon in der Gleichung 8) mit $\delta'\varphi$ bezeichnet haben.

Nach der Gleichung 9) ist:

$$\delta_1 \Sigma\varphi + \delta_2 \Sigma\varphi + \delta_3 \Sigma\varphi = \int \delta'\varphi f\, do\, d\omega.$$

Setzt man nun $\varphi = lf$, so wird

$$\delta_1 \Sigma\varphi + \delta_2 \Sigma\varphi + \delta_3 \Sigma\varphi = \int \delta' f\, do\, d\omega = \int f^*\, do^*\, d\omega^* - \int f\, do\, d\omega.$$

Da in dem letzten Ausdrucke sowohl das erste wie das zweite Integrale die Gesammtzahl der Molekülе des Gases darstellen, so muss ihre Differenz $= 0$ sein.

Die Indices und die Vorsetzung des Zeichens δ' haben für die Function f genau dieselbe Bedeutung, wie früher für die Function φ.

Es reducirt sich daher, wenn $\varphi = lf$ gesetzt wird, $\delta\Sigma\varphi$ auf $\delta_4\Sigma\varphi$, und man erhält, wenn man von den Gleichungen 4) und 18) Gebrauch macht, die Gleichung:

$$\delta\int\int lf\,do\,d\omega = \frac{1}{4}\sigma^2\delta t\int V\cos\vartheta\,do\,d\omega\,dp\,d\lambda\,.\,(ff_1 - f'f'_1)\,.\,l\left(\frac{f'f'_1}{ff_1}\right). \quad 22)$$

Wir werden auch die allgemeine Gleichung für die Veränderung der Function f brauchen, welche ich in meinen „Weiteren Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen“ [1] als Gleichung 44), in meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken“ [2] als Gleichung 2) bezeichnet habe. Obwohl ich diese Gleichung in der zuletzt genannten Abhandlung bereits ausführlich bewiesen habe, will ich dieselbe doch, da dies wenig Schwierigkeiten macht, aus dem Bisherigen nochmals kurz ableiten. Die Anzahl der Molekülе, deren Centra zur Zeit t im Parallelepipede do und deren Geschwindigkeitspunkte gleichzeitig im Parallelepipede $d\omega$ liegen, ist

$$N_1 = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)\,do\,d\omega, \quad 23)$$

wofür wieder kurz $f do\,d\omega$ geschrieben werden soll; ebenso ist die Anzahl der Molekülе, für welche zur Zeit $t+\delta t$ das Centrum im Parallelepipede do^* und der Geschwindigkeitspunkt im Parallelepipede $d\omega^*$ liegt:

$$N_2 = f(x+\xi\delta t, y+\eta\delta t, z+\zeta\delta t, \xi+X\delta t, \eta+Y\delta t, \zeta+Z\delta t, t+\delta t)do^*d\omega^*$$

$$= do^*d\omega^*\left[f+\delta t\left(\frac{\partial f}{\partial t}+\xi\frac{\partial f}{\partial x}+\eta\frac{\partial f}{\partial y}+\zeta\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial\xi}+Y\frac{\partial f}{\partial\eta}+Z\frac{\partial f}{\partial\zeta}\right)\right]. \quad 24)$$

Die Anzahl der Molekülе, welche von den N_1 Molekülen während der Zeit δt mit beliebigen anderen zum Zusammen-

---

[1] Boltzmann, Diese Sitzungsber. Bd. LXVI, 1872.

[2] Ebenda. Bd. LXXII, 1875.

stosse gelangen, erhalten wir, wenn wir den durch Gleichung 11) gegebenen Ausdruck für dn über alle möglichen Werthe von du, dv, dw und $d\lambda$ integriren. Das Resultat dieser Integration soll mit

$$N_3 = do\,d\omega\,\sigma^2\,\delta t \int\!\!\int f f_1\, V\cos\vartheta\, dp\, d\lambda \qquad 25)$$

bezeichnet werden. Ausser diesen N_3 Molekülen gelangen alle Moleküle, deren Anzahl oben mit N_1 bezeichnet wurde, nach Verlauf der Zeit δt in das Parallelepiped do^*, und ihre Geschwindigkeitspunkte in das Parallelepiped $d\omega^*$.

Von den Molekülen, deren Centra sich im Parallelepipede do befinden, werden aber während der Zeit δt einige (ihre Anzahl heisse N_4), welche vorher ganz andere Geschwindigkeiten hatten, durch Zusammenstösse mit anderen Molekülen gerade solche Geschwindigkeiten erlangen, dass ihr Geschwindigkeitspunkt nach dem Stosse in dem Parallelepipede $d\omega^*$ liegt. Es wird also $N_2 = N_1 - N_3 + N_4$ sein. Berücksichtigt man die Gleichungen 23), 24) und 25) und bedenkt, dass N_4 aus Gleichung 16) durch Integration genau so gewonnen wird, wie N_3 aus Gleichung 11), so ergibt sich, da wie bereits bemerkt, $do^* = do$ und $d\omega^* = d\omega$ ist,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi\frac{\partial f}{\partial x} + \eta\frac{\partial f}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f}{\partial z} + X\frac{\partial f}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f}{\partial z} =$$

$$= \sigma^2 \int (f' f_1' - f f_1)\, V\cos\vartheta\, dp\, d\lambda. \qquad 26)$$

Die rechte Seite der Gleichung 22) ist eine Summe von Gliedern, von denen keines positiv sein kann. Da aber, sobald das Gas in Ruhe ist und seinen Zustand nicht verändert, die linke Seite verschwinden muss, so muss auch auf der rechten Seite jedes Glied für sich verschwinden, und es muss daher ganz allgemein für beliebige Werthe der Variablen $f f_1 = f' f_1'$ sein.

Da diese Gleichung für alle möglichen Werthe der darin vorkommenden Variablen gelten muss, sobald nur die Bedingung

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 \qquad 27)$$

erfüllt ist, so folgt daraus zunächst in bekannter Weise, dass f, falls das Gas sich in Ruhe befindet, die Form haben muss:

$$F e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}, \qquad 28)$$

wobei h eine Constante ist, und F blos mehr die Variablen x, y, z

enthält. Um F zu bestimmen, benützen wir die Gleichung 26). Man sieht sofort, dass, sobald f die Form 28 besitzt, der Ausdruck $f'f'_1 - ff_1$ immer verschwinden muss, da ja die Gleichung 27) für jeden Zusammenstoss erfüllt sein muss; daher verschwindet auch die rechte Seite der Gleichung 26) und die Substitution des Werthes 28) liefert

$$\xi\frac{\partial F}{\partial x} + \eta\frac{\partial F}{\partial y} + \zeta\frac{\partial F}{\partial z} + 2hF(\xi X + \eta Y + \zeta Z) = 0.$$

Da nun die Grösse F die Variablen ξ, η und ζ nicht mehr enthalten darf, so muss in der letzten Gleichung das mit ξ, das mit η und das mit ζ multiplicirte Glied separat verschwinden, woraus sofort die bekannten hydrostatischen Differentialgleichungen folgen. Es beruht also diese Schlussweise, welche Herr Tait als eine „remarkable Procedur" bezeichnet, keineswegs auf einer besonderen Annahme, sondern sie ist eine consequente Folge der allgemeinen Gleichungen der kinetischen Gastheorie, und ich glaube kaum, dass derjenige, welcher allem Vorhergehenden die genügende Aufmerksamkeit geschenkt hat, ein Bedenken dagegen wird erheben können. (Vergl. hierüber auch Maxwell, Nature VII, pag. 525 und 535, 23. Oct. 1873.)

Bahnbestimmung des Meteors vom 21. April 1887.

Von Prof. G. v. Niessl in Brünn.

Über dieses besonders lichtstarke Meteor, welches einige Minuten nach 9 Uhr Wiener Zeit an vielen Orten, von Steiermark bis Preussisch-Schlesien, beobachtet worden ist, sind mir zahlreiche Nachrichten zugekommen. Die von mir selbst, zum Theile mit wohlwollender Unterstützung des Directors der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, Herrn Prof. Dr. Julius Hann, gesammelten Beobachtungen, haben später noch eine unerwartete Bereicherung erfahren. Aus den ersten beiläufigen Mittheilungen hatte ich nämlich geschlossen, dass das Meteor ungefähr über dem Grenzgebiete von Nieder-Österreich und Mähren, westlich von Zlabings erloschen sein mochte. Eine diesbezügliche, in der Absicht noch mehr Beobachtungen zu erhalten, veröffentlichte Notiz, hatte zur Folge, dass mehrere Wiener Journale eine Mittheilung aus Schrems, das nicht weit von der bezeichneten Gegend liegt, brachten, laut welcher in der That Herr Forstmeister Gehring die Feuerkugel ganz in der Nähe, mitten in den Braunaubach habe fallen sehen und sich die betreffende Stelle genau gemerkt habe. Während ich brieflich Herrn Gehring um nähere Auskünfte ersuchte, hatte sich Herr Dr. Friedrich Berwerth, Custosadjunct am k. k. mineralogischen Hof-Museum, bereits in diese Gegend begeben, um Nachforschungen vorzunehmen, und es wurden die zum Theile protokollarisch erhobenen Daten später von Herrn Dr. Rudolf Spitaler, Assistenten der k. k. Universitätssternwarte in Wien durch Messung mit einem kleinen Boussolen-Theodoliten an Ort und Stelle festgelegt.

Trotz des umsichtigsten Vorgehens haben die Bemühungen dieser beiden Herren zur Auffindung von herabgefallenen

Meteoriten nicht geführt, was sich durch manche im Folgenden näher berührte Umstände, überdies aus der starken Bewaldung des Terrains und der wahrscheinlich sehr geringen Zahl von Hilfskräften zum Aufsuchen leicht erklären lässt.[1] Das bei dieser Gelegenheit gesammelte Beobachtungsmaterial, welches mir mit entgegenkommender Bereitwilligkeit zu Gebote gestellt wurde, von dem ich aber hier nur die nöthigen Auszüge mittheile, bildete eine sehr dankenswerthe Bereicherung für die weiteren Untersuchungen.

Die Feststellung der Bahnverhältnisse des Meteors hat mir auch diesmal Veranlassung gegeben, am Schlusse einige allgemeinere, über den speciellen Fall hinausgehende Vergleichungen und Schlussfolgerungen hinsichtlich der Existenz ausgedehnter Meteorströme im Weltraume anzuführen.

Es folgt nun hier zunächst das Wichtigste aus den eingelangten Berichten, wobei die Ausdrucksweise der Beobachter möglichst genau wiedergegeben wurde.

1. Pöllau (Steiermark, $\lambda : 33° 29{\cdot}6'$, $\varphi : 47° 18'$). An die k. k. Centralanstalt für Meteorologie wurde von hier aus berichtet: „Am 21. April um $9^h\ 8^m$ Abends wurde hier ein auffallend schönes Meteor beobachtet. Das interessante Phänomen, welches etwa 5 Secunden andauerte, übertraf scheinbar bedeutend die Grösse der Venus und war blendend weiss. Der Schweif, mit scharf begrenzten Rändern, glich einem hohlen Cylinder. Es wurde in der „Cassiopeia“ bemerkt und bewegte sich abwärts zur „Andromeda“, wo es hinter dem Horizonte verschwand. Die Spur war noch eine Minute lang sichtbar und während der Dauer der Erscheinung war die ganze Gegend taghell beleuchtet.“ Diese Beobachtung konnte, da es mir nicht gelang die obigen beiläufigen Angaben durch bestimmtere zu ergänzen, nicht direct in

[1] Reichenbach durchsuchte nach dem ebenfalls nächtlichen Meteoritenfalle, welcher am 25. November 1833 bei Blansko unter weithin wahrnehmbaren Detonationen stattgefunden hatte, die betreffende Gegend während acht vollen Tagen durchschnittlich mit je 80 Leuten, die in Intervallen von 3—5 Schritten eine Kette bildeten. Er erbeutete dabei aber nur sechs Stückchen, obwohl deren gewiss viele gefallen waren. Siehe den nachträglich aufgefundenen Bericht von Reichenbach, mitgetheilt von Dr. H. Wankel im „Lotos“ Bd. 17, 1867. Auch Pogg. Ann. B. 124, 1865.

Rechnung gezogen, sondern nur mit dem Resultate verglichen werden.

2. Oed (Nieder-Österreich $\lambda : 33° 42'$, $\varphi : 47° 53'$). Herrn Franz Jagelsky, Beamten der Metallwaarenfabrik, verdanke ich eine ausführliche Mittheilung, welche im Wesentlichen Folgendes enthält. Der Herr Beobachter wurde im Freien um 9 Uhr einige Minuten durch ein sehr intensives Licht plötzlich geblendet und konnte, sich umwendend, die feurige, hell leuchtende, fast sprühende Kugel im letzten Theil der Bahn noch verfolgen. Sie schien in die nordwestlich gegenüberliegende Berglehne zu fallen. Die Richtung vom Standpunkte zur scheinbaren Fallstelle wurde in eine Situationsskizze eingetragen und auch noch durch die Angabe fixirt, dass der Schatten eines senkrechten Stabes durch die Sonne am 2. Mai um $10^h\ 23^m$ Wienerzeit nach dieser Richtung fiel (Az. 141°5). Hinsichtlich der scheinbaren Neigung der Bahn wurde in einem von mir vorgelegten Diagramm sowohl von dem Herrn Beobachter, als auch von seiner Gattin, welche die Erscheinung mitbeobachtet hatte, ein Neigungswinkel von 55° gegen die Horizontale als den Beobachtungen am besten entsprechend, angeführt. Hervorgehoben wird, dass die Beleuchtung des Thales eine wundervolle war, noch viel heller, als die eines sehr kräftigen elektrischen Bogenlichtes. Nach der Specialkarte wird im angegebenen Azimut die Aussicht bei etwa 10°—11° Höhenwinkel begrenzt.

3. Wien. *a)* Herr Ferd. Jauernig beobachtete das Meteor nach 9 Uhr in der Rüdigergasse (V. Bez.), da er gegen die Wienstrasse ging. Durch eine plötzliche Röthung des Firmaments überrascht, blickte er auf und sah die Feuerkugel, den Himmelsraum über der Gasse diagonal durchschneidend, hinziehen und hinter einem Hause der Wienstrasse verschwinden. Der Herr Beobachter hat sich bemüht, durch Abmessungen und Schätzungen die Lage seines Standpunktes gegen die in Betracht kommenden Gebäude, sowie deren Höhe und endlich durch eine Beziehung auf den Planeten Venus die Orientirung zu fixiren. Aus diesen Daten habe ich geschlossen, dass das Meteor sich in SW bis 20° oder vielleicht noch mehr dem Zenith genähert hat, und dass es in 135·5° Azim. bei etwa 11° Höhe hinter einem Dache verschwunden ist. Dieser Höhenwinkel kann um einige Grade

unsicher sein, da der Beobachter später die Angabe über seinen Standpunkt etwas geändert hat. Die Richtung der Flugbahn schien SE — NW zu sein.

b) Nach einer Notiz in der „N. Fr. Presse“ ging das Meteor vom Zenith gegen NW, mit 4 — 5 Secunden Dauer.

c) Herr Ministerial-Secretär A. v. Taubenberg berichtete an die meteorologische Centralanstalt, dass die Feuerkugel „ungefähr parallel zur rechten Bahngasse“, in welcher er sich eben befand, zog und noch in „beträchtlicher Höhe“ über dem Horizonte erlosch.

d) Herr Bankbeamter Carl Nebehay richtete an das k. k. Hof-Museum die Mittheilung, dass, als er sich nach 9 Uhr zwischen Ober- und Unter-Sievering befand, es südöstlich hell aufleuchtete. Es konnte dann ziemlich lange ein grosses Meteor beobachtet werden, welches ungefähr die Richtung von Währing gegen Gersthof, Pötzleinsdorf, Neuwaldegg nahm (also beiläufig NW). Er meint, es müsse westlich in der Richtung über den Heuberg oder über der Sofienalpe gefallen sein.

4. Bei Neulengbach (Nieder-Österreich, λ: 33° 34·7′, φ: 48° 12·6′). Von hier erhielt das mineralogische Hof-Museum ebenfalls einen nur allgemein gehaltenen Bericht. In Folge directer Anfrage hat dann der Beobachter Herr Schulleiter Franz Hüll in Grabensee mir bestimmtere Daten mitgetheilt. Er befand sich auf der Strasse zwischen Unter-Eichen und Inbruck, als er 7 Min. vor 9 Uhr „Bahnzeit“ durch eine ungewöhnliche Helle aufmerksam gemacht, das Meteor mit grünlichblauem Lichte, nahezu, doch nicht ganz senkrecht über seinem Scheitel erblickte und dann gegen Raipoltenbach bis zur Erde fallen sah. Eine Skizze stellt das gesehene Bahnstück 19° gegen die Verticale gegen NE geneigt dar. Das Azimut des scheinbaren Fallortes ist ungefähr 118°.

5. Lundenburg (Mähren, λ: 34° 33′, φ: 48° 35′). Die folgenden Angaben wurden mir von dem Beobachter Herrn Landesgerichtsrath Friedrich Ritter v. Arbter mündlich mitgetheilt und die betreffenden Positionen sowohl auf dem Globus als auch am Himmel gezeigt.

Herr v. Arbter befand sich im Personenzuge der Nordbahn, welcher eben erst die Station Lundenburg in der Richtung

gegen Brünn verlassen hatte (nach dem Fahrplane erfolgt die Abfahrt $9^h\ 0^m$ mittl. Brünner Zeit). Er sass an einem Waggonfenster der Westseite, mit dem Gesichte gegen Süd und bemerkte um $9^h\ 4^m$ mittl. Brünner Zeit plötzlich eine grelle Beleuchtung der Felder, an welchen der Zug vorbeifuhr. Gegen den Himmel sehend, erblickte er die Feuerkugel, soweit es sein begrenztes Gesichtsfeld gestattete, zuerst in $\alpha = 116°$ $\delta = +12°$ und dann nach 2—3 Secunden ganz bestimmt über dem Horizonte bei $\alpha = 75°$ $\delta = +19°$ erlöschen. Er schätzte den scheinbaren Neigungswinkel des Bahnstückes gegen den Horizont auf 40°—45°, was mit den obigen Positionen gut übereinstimmt.

6. Eibenschitz (Mähren, λ : 34° 2·5′, φ : 49° 6·2′). Hier bemühte sich Herr stud. jur. Isidor Ehrlich durch Befragen von sechs Beobachtern, welche ihre Aussagen einzeln und unabhängig abgaben, Material zu sammeln. Die Angaben über die Richtung zum Endpunkte sind sehr übereinstimmend und geben aus der Eintragung in die Karte, für diese 76°, dann nach der Richtung des Schattens um $3^h\ 45^m$ Abends am 1. Mai : 75·9° Azimut. Die Höhe des Endpunktes wurde nicht ermittelt, doch gaben alle Beobachter an, dass das Meteor noch ober den Dächern erlosch. Sehr abweichend lauten die Aussagen über die scheinbare Neigung der Bahn, nur ein Beobachter gab in einer Skizze ganz bestimmt die Neigung gegen den Horizont zu 30° an. Die Feuerkugel, von intensiver Helligkeit, liess einen langen Schweif hinter sich.

7. Brünn. Nachfolgende Beobachtung, welche von dem Herrn Bergrathe Rudolf Pfeiffer herrührt, ist in Nr. 8137 der „N. Fr. Presse“ abgedruckt. „Am 21. d. M. $9^h\ 5^m$ Abends habe auch ich hier das Meteor beobachtet. Zieht man vom Regulus im „Löwen“ zum Procyon eine Verbindungslinie, so lief das Meteor parallel mit dieser Linie, jedoch etwa um den Abstand des Castor vom Pollux tiefer, in SW über Procyon hinaus, wo es verschwand. Das Meteor hatte intensiv bläuliches Licht und der Schweif betrug circa das Doppelte des Durchmessers. Auffallend war die langsame Bewegung, mit welcher es dahinzog. Die ganze Erscheinung vom Regulus bis zum Schluss dauerte 4—5 Secunden.“ Das in dieser Darstellung bezeichnete Bahnstück dürfte der Richtung nach durch $\alpha = 150°$, $\delta = +7°5$ und $\alpha = 113°$,

$\delta = +1°5$ fixirt sein. Das Ende blieb zwar unbestimmt, es lässt sich aber aus der Lundenburger Beobachtung leicht ableiten.

8. Helenenthal bei Iglau (Mähren, λ : 33° 17·3′ φ : 49° 24·3′). Herr Fritz Hajek, der wenige Minuten nach 9 Uhr durch einen hellvioletten Lichtblitz aufmerksam gemacht, das Meteor beobachtet hatte, war so freundlich, mir in einer Situationsskizze die Richtung gegen den Endpunkt einzutragen. Sie ging gegen die südöstliche Umgebung von Iglau in beiläufig 48° Azim. Die scheinbare Bahn war zuerst ein wenig aufsteigend, dann abfallend und hatte in etwa 14° Azim. ihren Culminationspunkt. Dauer: 2—3 Secunden.

9. Tabor (Böhmen, λ : 32° 19·3′, φ : 49°24′). Herr Kaufmann H. Mendl bemerkte auf dem Wege von Horky nach Tabor, circa 300 Schritte hinter ersterem Orte, gegen 9 Uhr Abends, dass im Südwesten (so schrieb er an das mineralogische Hof-Museum) das halbe Firmament sich wunderbar erleuchtet hatte, und als er sich umdrehte, sah er einen feurigen Streifen, worauf es sofort wieder dunkel wurde. Herr Prof. Fr. Hromadkou in Tabor war so gefällig auf mein Ersuchen von dem Beobachter etwas bestimmtere Daten zu erfragen. Hiernach war die Richtung, in welcher die Erscheinung sichtbar war, nicht SW, sondern beiläufig Südost, nämlich in der Richtung gegen Plan (Azim. 327°). Das obere Ende des Streifens stand etwa doppelt so hoch als die Sonne am 15. Juni um 7 Uhr Abends, dieser hatte eine Neigung von ungefähr 70° gegen Süd hin und verschwand mit dem unteren Ende hinter den vorliegenden Höhen. Die ganze Erscheinung mag 2—3 Secunden gedauert haben. Der Beobachter war von der unerwarteten Erscheinung sehr betroffen und glaubt, sie nur ganz unsicher aufgefasst zu haben.

10. Gross-Wisternitz bei Olmütz (Mähren, λ : 35° 1′, φ : 49° 35·6′). Das Meteor erlosch um $9^h\,4^m$—5^m in einer Höhe von „etwa 15 Metern", wobei es schien, dass es nur 30 — 40 Schritte entfernt war (Herr E. Grögler). Die Angabe wird hier nur angeführt, um zu constatiren, dass auch hier das Meteor über dem Horizonte zu erlöschen schien. Der Beobachter betrachtete meine weiteren Anfragen durch die wiederholte Versicherung, dass es bei Wisternitz gefallen sei, für erledigt.

11. Schönberg (Mähren, λ : 34° 38·2′, φ : 49° 58′). Ziemlich spät erfuhr ich, dass die Feuerkugel hier von dem Herrn Prof. Georg Nahma beobachtet worden sei. Sie durchlief um 9^h 5^m Abends eine von Süd schwach aufsteigende und nach Südwest abfallende Curve, welche der Herr Beobachter in ein Kärtchen, nach der Stellung der Hauptsterne dieser Himmelsgegend am 13. Juni 9^h 30^m Abends einzeichnete. Diese Bahn geht ungefähr 10° unter Jupiter, welcher am Tage der Einzeichnung zur angegebenen Stunde A : 22° h : 29° hatte. Man kann also für das Meteor im selben Azimut 19° Höhe annehmen. Es verschwand in der Richtung gegen Blanda (Azimut ungefähr 55°).

12. Friedland (Preussisch-Schlesien, λ: 33° 51′, φ: 50° 40′) 9^h 25^m (? Die Zeit war nicht sicher, schreibt der Beobachter.) Meteor; grünes Licht; beginnt am SSE—Himmel und geht im Winkel circa 15° gegen den SSW—Horizont geneigt, wo es hinter Nebel verschwindet. (Dr. Engel an das k. k. Hof-Museum.)

Die folgenden Wahrnehmungen aus der Gegend der Fallstelle sind, mit Ausnahme der Mittheilung des Herrn Gehring von den Herren Dr. Berwerth und Dr. Spitaler gesammelt. Die Azimute beziehen sich auf den magnetischen Meridian, sind aber von Süd aus in der üblichen Weise gezählt.

13. Schrems (Nieder-Österreich, λ: 32° 44·2′, φ: 48° 48·7′). Auf meine im Eingange erwähnte Anfrage war Herr Forstmeister Gehring so freundlich Folgendes zu antworten: Als ich um 9 Uhr Abends den Damm zur Brücke (über den Braunaubach, welcher dort von N gegen S fliesst; die Brücke befindet sich ungefähr 2 Km. NNW von Schrems in λ: 32° 43·4′, φ: 48° 48·6′) überschritten und ungefähr drei Schritte auf der letzteren gemacht hatte, war ich plötzlich wie in Feuer gehüllt. Wie ich in allem sehr rasch bin, blickte ich nach rechts und sah auf einmal in nicht ganz senkrechter Richtung wie einen Blitz eine feurige Kugel von der Grösse einer mittelgrossen Scheibkugel, von mir nur etwa 2 Meter entfernt daherpfeifen, dass ich ganz warm fühlte, welche über die Brücke flog und 6—10 Meter jenseits derselben, beinahe in der Mittelbreite des Baches ins Wasser fuhr. Der Wasserstand betrug 1 Meter. Zugleich hörte ich ein Zischen, als hätte man

glühendes Eisen hineingesteckt, dann war Alles vorüber. — Der Eindruck der Erscheinung war auf den Beobachter sicherlich ein ungewöhnlicher, denn er bemerkte, dass sie ihm gewiss durch seine ganze Lebenszeit im Gedächtnisse bleiben werde, und er hatte so sehr die Empfindung grosser Nähe des Meteors, dass er meinte, wenn ihm nicht am Damme zufällig der Stock entfallen wäre, wodurch er aufgehalten wurde, so hätte er auf der Brücke mit dem Meteor zusammentreffen müssen. Wir werden jedoch sehen, dass auch hier eine der in solchen Fällen nicht seltenen Täuschungen vorliegt. Da sich übrigens der Beobachter gegen Osten bewegte, so scheint die letztere Bemerkung darauf hinzudeuten, dass das Meteor östlich von seinem Scheitel vorüberzog. Von Detonationen berichtete Herr Gehring nichts.

Der Nachtwächter Bübl in der „Eugenia-Glashütte", welche westlich ganz nahe an der hier erwähnten Brücke liegt, sah das Meteor zuerst am Horizonte bei $A = 328°$ dann, immer höher steigend, gegen sich zufliegen. Es war von der Grösse eines Kinderkopfes und schien über der Brücke zum Forsthause auseinander zu gehen (hiernach hatte dieser es ebenfalls östlich vom Zenith passiren sehen). Schall hörte er keinen.

In Schrems selbst wurde Folgendes ermittelt: *a)* Frau Schamberger sah das Meteor aus $A = 320°$ (h unsicher und nicht gemessen) kommen und bei $A = 120°$ hinter einem Hause verschwinden, ohne etwas Besonderes daran zu bemerken. Dagegen sagte ein junger Mann, welcher neben ihr gestanden war, dass die Feuerkugel dreimal hinter einander rothe Funken gesprüht habe. Beide haben kein Geräusch gehört. *b)* Die Fräulein B. Rzeka und M. Riegler sahen das Meteor vom Hauptplatze ungefähr nach 9 Uhr in der Grösse einer Orange und grosse Helligkeit verbreitend von $A = 355°$ $h = 52°$ etwas südwestlich von ihrem Scheitel hinziehen und bei $A = 115°$ $h = 14°$ hinter einem Hause verschwinden. Erstere gibt an, zuletzt ein eigenthümliches Sausen gehört und vor dem Verschwinden Funkensprühen gesehen zu haben. Letztere hat dies nicht bemerkt und auch kein Geräusch vernommen. *c)* Ebenfalls vom Hauptplatze aus sah Frau M. den „feurigen Drachen" über den sie in furchtbare Aufregung gerieth bei $A = 120°$ $h = 8°$ verschwinden. Ihr Knecht Krupik stand auf demselben Platze und sah die blaue faustgrosse Kugel

über seinem Haupte hinwegfliegen und bei $A = 110°$ hinter einem Hause verschwinden. *d)* Eine Magd sah sie von $A = 332°$ $h = 26°$ nach $A = 105°$ $h = 32°$ ziehen, wo sie ebenfalls hinter einem Hause verschwand. Obwohl es in der Umgebung sehr ruhig war, hörte sie doch kein Geräusch.

Es liegt also von Schrems gar keine Angabe über Detonationen vor.

14. In Kollersdorf ($\lambda : 32° 43{\cdot}7'$, $\varphi : 48° 48{\cdot}3'$) 1·5 Km NNW von Schrems, sah Silv. Leinpachner das Meteor aus $A = 315°$ hoch über sich hinweg gegen das Forsthaus zu (also östlich vom Zenith) fliegen und hinter einem Hause verschwinden. Herr S. Weidmann sah es zuerst bei $A = 285°$ $h = 50°$ und es verschwand bei $A = 250°$ $h = 18°$. Dagegen gibt Frau M. Kaindl, welche in der Nähe stand, für das Verschwinden die entgegengesetzte Seite $A = 132°$ an. Niemand hat irgend einen Schall gehört.

15. Eilfang ($\lambda : 32° 44{\cdot}2'$, $\varphi : 48° 50{\cdot}1'$) fast 5 Km. N von Schrems. Von den Beobachtern Gruber und Haberleitner, welche beisammen standen, gibt, *a)* ersterer an, das Meteor zuerst bei $A = 315°$ $h = 25°$, *b)* letzterer, es bei $A = 310°$ $h = 14°$ wie eine Rakete mit blauem Lichte in die Höhe fahren, gesehen zu haben. Sie stimmen darin überein, dass die Feuerkugel nahezu über ihre Köpfe weggezogen sei. Damit stehen die Messungsdaten ganz und gar im Widerspruche. Nach Gruber zerplatzte nämlich die Feuerkugel bei $A = 79°$ $h = 8°$, nach Haberleitner bei $A = 80°$ $h = 10°$ mit Funkensprühen und einem „Krach" gleich einem leichten Gewehrschuss, dem ein Geräusch folgte, wie wenn Jemand mit einem Bretterwagen auf der Strasse fahren würde. Auch Gruber sagt aus, kurz nach dem Verschwinden des Lichtes ein ähnliches Rollen vernommen zu haben, gibt übrigens die Zeit zu $9^1/_2$ Uhr an. Dagegen berichtet Gendarmerieführer B. Kobes, der in der Nähe der Glashütte bei Eilfang eben patrouillirte, dass er zwischen 9^h und $9^1/_4{}^h$ aus SE einen intensiv bläulich leuchtenden feurigen Gegenstand auf sich zukommen sah, der in nicht bedeutender Höhe zersplitterte. Gleich nach dem Erlöschen wurde von S gegen N ein 30—45 Secunden dauerndes donnerähnliches Rollen wahrgenommen.

16. Brand ($\lambda : 32° 40{\cdot}6'$, $\varphi : 48° 51{\cdot}8'$). M. Grupik gibt an, dass er das Meteor, einige Minuten nach $9^1/_4{}^h$ von „Hutgrösse" zuerst bei $A = 327°$ $h = 10°$, zuletzt bei $A = 90°$ $h = 8°$ gesehen, wo es sich in etwa 30 Stücke auflöste, die dann roth wurden und in den Wald fielen. Beim Zerspringen will er einen Knall gehört haben, wie wenn man die flachen Hände gegen einander schlägt.

17. Zwischen Neu-Nagelberg und Zuggers (von $\lambda : 32°$ $38{\cdot}5'$, $\varphi : 48° 49{\cdot}5'$ zu $\lambda : 32° 37'$, $\varphi : 48° 48{\cdot}5'$) fuhren die Herren E. Antoni und J. Rehbichler und sahen das Meteor zuerst einerseits bei $A = 316°$ $h = 14°$, andererseits bei $A = 324°$ $h = 11°$ und zuletzt hinter einem Hügel bei $A = 112°$ $h = 11°$ verschwinden, ohne dass sie etwas gehört hätten.

18. Hörmanns ($\lambda : 32° 43'$, $\varphi : 48° 58{\cdot}1'$). Zwei junge Leute sahen die feurige Kugel von Sass (wahrscheinlich Ober-Sass in SE) her „20 Klafter hoch" über die Hausdächer fliegen, mit einem sprühenden Schweife bis zum Hörmannser Wald (SW, wie auch die dem Berichte beigefügte Skizze angibt), aber nicht weiter; sie müsse dort auf einem Felde gefallen sein. (Mittheilung des Herrn Lehrers J. Binder in Haugschlag). In Litschau, etwa 2·5 Km. südlicher, sah Herr Lehrer F. Winkler das Meteor von Vollmondgrösse plötzlich über den Häusern des Städtchens. Es senkte sich rasch in südlicher Richtung gegen die Erde und schien zwischen Litschau und Gopprechts (S.), vielleicht in den Schönauer Teich oder in den benachbarten Wald gefallen zu sein (SSW—SW).

Noch sei erwähnt, dass nach den Erhebungen der Herren Berwerth und Spitaler, Herr Oberförster Th. Wanek in der Nähe von Gmünd ($\lambda : 32° 29'$, $\varphi : 48° 46{\cdot}5'$) am selben Abende eine grosse Feuerkugel aus $A = 323°$ $h = 3°$, nahezu parallel mit den gegenüberliegenden Bergen ziehend, nach $A = 285°$ $h = 2° — 3°$ bis $A = 256°5$ beobachtet hat. Wenn hier nicht ein Missverständniss obwaltet, so kann sich diese Angabe nur auf ein anderes Meteor beziehen, welches sich in sehr grosser Entfernung östlich bewegt hat.

Hinsichtlich der Zeit des Falles kommen einige starke Abweichungen vor. Während das auf den Wiener Meridian reducirte Mittel der meisten Zeitangaben 9^h $4{\cdot}2^m$ beträgt, fehlt es nicht an

Berichten, laut welchen die Feuerkugel erst um $9^1/_2{}^h$ gesehen worden sein soll. Indessen kann man daraus auch bei sorgfältigster Untersuchung keine begründeten Bedenken gegen die Identität der Erscheinungen folgern, denn die Differenzen in den übrigen Umständen, welche auch diesmal, wie immer, reichlich vorkommen, congruiren keineswegs mit den Unterschieden in der Zeitangabe. Im Gegentheile stimmen gerade jene Beobachtungen, welche hinsichtlich der Zeit sehr abweichen, in den übrigen Stücken gut mit den meisten anderen überein. Ich habe daher die oben angesetzte Zeit für die Epoche des Falles genommen, ohne die Beobachtungen, welche in dieser Hinsicht anzuzweifeln wären, auszuschliessen.

Vorläufige Bestimmung des Hemmungspunktes. Da es sicher ist, dass das Meteor über die Gegend zwischen Wien und Neulengbach (Nr. 3 und 4) hinzog, so würde eine möglichst genaue Bestimmung des Endpunktes viel zur Feststellung der Bahnrichtung beitragen.

Eine besondere Discussion erfordert nun offenbar die Beobachtung auf der Brücke beim Forsthause, da sie mit Bestimmtheit das Niederfallen in unmittelbarer Nähe anzeigt. Man darf davon absehen, dass im Zusammenhalte aller Beobachtungen der Hemmungspunkt nicht weniger als 10 Km. (beiläufig nordwestlich) von Schrems entfernt gewesen sein musste, denn es konnte sich die Beobachtung auch auf ein etwas früher gehemmtes Stück beziehen, welches von dem noch mit planetarischer Geschwindigkeit weiterziehenden Meteorschwarm abgetrennt, bereits in der Nähe der Erdoberfläche angelangt war. Allein es unterliegt nach den besten Beobachtungen keinem Zweifel, dass sich jener weit mehr als 30 Km. hoch über die Gegend hinbewegte, und um aus dieser Höhe herabzugelangen, würde das Stück mehr als eine Minute gebraucht haben. Sicher ist es ferner, dass nicht die Lichtentwicklung des scheinbar herabgefallenen Meteoriten, welcher — da für ihn mit der Hemmung seiner Bewegung die Ursachen der Wärme- und Lichtentwicklung aufgehört hätte — kaum mehr schwach glühend gewesen sein konnte, sondern die des Gesammtmeteors, wie überall, die Aufmerksamkeit des Beobachters so sehr erregt hat. Diese konnte aber nur wenige Secunden gedauert haben und erst

lange darnach, als es schon wieder dunkel war, konnte ein Partikel an der Erdoberfläche angekommen sein. Eine solche Aufeinanderfolge entspricht aber nicht den angeführten Wahrnehmungen, welche sich offenbar auf ein äusserst kurzes Zeitintervall zusammendrängten. Der Beobachter sah sich plötzlich wie in Feuer gehüllt, blickte schnell auf („wie ich in Allem rasch bin" ...) und sah bereits die Kugel über die Brücke fliegen. Eine solche Ausdrucksweise ist unmöglich, wenn es sich nicht um wenige Augenblicke, sondern um den relativ langen Zeitraum von mehr als einer Minute handelte. Darauf wurde es dunkel und Alles war vorüber; also nicht dann erst fiel die „Kugel" in den Bach.

Wollte man jedoch auch gegen alle Erfahrung annehmen, dass die Meteormasse mit intensivem Lichte (also z. B. brennend) aus mehr als 30 Km. Höhe bis zur Erde gelangen konnte, so hätte die Erscheinung doch eine andere sein müssen. Herr Gehring hätte sie dann, da in grossen Höhen die seitliche Entfernung sehr gering erscheint, durch relativ lange Zeit über seinem Scheitel sehen müssen, und da er sich, wie aus dem Berichte hervorgeht, für gefährdet hielt, hätte er nicht gezögert den bedenklichen Platz zu verlassen, wenn er dazu Zeit gefunden hätte. Diese Deutung der Beobachtung ist daher ebenfalls unzulässig; es ist vielmehr sicher, dass die Kugel, welche Herr Gehring über die Brücke ziehen sah, eben das Meteor in seinem planetarischen Laufe war. Hatte dasselbe einmal merklich das Zenith des Beobachters über die Brücke hinaus passirt, so war es nicht mehr bloss einige Meter entfernt, sondern viel, viel weiter. Diese Kugel ist daher gewiss nicht in der Nähe der Brücke in den Braunaubach gefallen. Übrigens sind Täuschungen dieser Art ganz gewöhnlich und besonders hinsichtlich des hier besprochenen Meteors sind mir aus Orten, welche über 100 Km. von der Bahn entfernt waren, zahlreiche Versicherungen über das Niederfallen in unmittelbarer Nähe zugekommen. In diesem Falle machte nur der Umstand, dass in Anbetracht aller Beobachtungen der Hemmungspunkt wohl ungefähr über der benachbarten Gegend liegen musste, eine sorgfältige Analyse der Beobachtung nothwendig.

Was nun die zahlreichen übrigen Beobachtungen aus diesem Bezirke betrifft, so zeigen die Richtungsangaben gegen den Endpunkt wohl bedeutende, aber auch begreifliche Differenzen. Für die meisten Orte war der letztere Theil der Bewegung und sicher auch die Hemmung dem Scheitel sehr nahe, wodurch eine grössere Unsicherheit der Richtungen ganz selbstverständlich wird. Schwer zu erklären sind dagegen aus eben diesem Grunde die angegebenen äusserst geringen scheinbaren Höhen für das Erlöschen oder Verschwinden der Feuerkugel, welche zumeist nicht grösser sind, als jene aus weit entfernten Orten, wie Lundenburg oder Brünn. Demnach kämen folgende Alternativen zu erwägen: 1. dass der Endpunkt sehr weit von dieser Gegend entfernt war, ebensoweit und noch weiter als z. B. von Lundenburg, Brünn und Wien. Eine Vergleichung aller Richtungsbeobachtungen auf der Karte genügt, um diese Möglichkeit zu beseitigen. 2. Dass der Endpunkt wohl in der Nähe, aber höchstens 2—3 Km. hoch lag. Abgesehen davon, dass die wenig bedeutenden Detonationen diese Annahme schon sehr unwahrscheinlich machen, müsste für die weiter entfernten Orte überall das Meteor unter dem Horizonte verschwunden sein. Dem stehen jedoch die bestimmten Berichte von Wien (*c*), Lundenburg, Brünn, Eibenschitz, Iglau und Wisternitz entgegen. 3. Dass die von Schrems und Umgebung bezeichneten Orte des Erlöschens nicht identisch seien mit dem Hemmungspunkt, sondern sich vielmehr auf jene Stellen beziehen, wo herabfallende Theile zu leuchten aufhörten. Es scheint, dass diese Voraussetzung die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat, denn auch die Beobachtungen an sich lassen Derartiges vermuthen. Man betrachte z. B. die Beobachtung Nr. 15. Wenn das Meteor aus $A = 310°$ $h = 14°$ nahezu über die Köpfe hinweg zog — also auch nur ungefähr in die Nähe des Zeniths oder in grosse Höhe gekommen war — konnte es in seiner Bahn nicht bei $A = 79°$ nur 8° hoch gewesen sein. Der letztere Punkt konnte also nicht mehr der Bahn selbst, wohl aber der nach der Hemmung nahezu verticalen Linie des Falles aus einer weit grösseren Höhe im selben Azimut angehört haben. Nur bei der Angabe aus Brand (Nr. 16) ist eine solche Erklärung nicht zulässig, denn es wird geradezu gesagt, dass sich das Meteor bei nur 8° Höhe in etwa 30 Stücke auflöste, die dann roth wurden

und herabfielen. Hier ist, da auch der angegebene Farbenwechsel ganz gut jene bei der Hemmung entstehende Verminderung der Wärme- und Lichtintensität charakterisirt, kaum eine andere Erklärung möglich, als dass der Beobachter später unbewusst die Erscheinung an einer weit tieferen Stelle angegeben hat.

Eine einzige Beobachtung über die Dauer des ganzen Phänomens würde hierüber Klarheit verbreitet haben.

Man darf übrigens vielleicht daran erinnern, dass bei einem der wenigen in allen Einzelheiten sorgfältig untersuchten Meteoritenfälle, nämlich bei jenem von Pultusk am 30. Jänner 1868, die in der Nähe des Fallortes aufgenommenen Beobachtungen genau ebensolche schwer erklärliche Differenzen zeigten wie die hier betrachteten. Prof. Dr. Galle, dem wir diese höchst wichtigen Untersuchungen verdanken, sagt hierüber:[1] „Während die Beobachtungen über den Zerspringungspunkt von den ferner liegenden Orten in mehrfacher Hinsicht eine gute Übereinstimmung ergaben, ist es nicht ohne Schwierigkeit, gerade die Angaben von den dem Steinfalle zunächst liegenden Orten damit in Einklang zu bringen". Er ist ebenfalls der Ansicht, dass die auch dort angegebenen ausnehmend geringen Höhen sich auf das gänzliche Erlöschen herabfallender Theile bezogen. Immerhin mag uns in dieser Beziehung noch Manches verborgen sein, und es wären auch in Zukunft ähnliche Detailstudien an der Fallstelle sehr zu empfehlen.

Im Sinne dieser Betrachtungen kann nun den betreffenden Höhenangaben für die Bestimmung des Hemmungspunktes kein Gewicht beigelegt werden, ja es entstehen durch dieselben auch begründete Zweifel über die Zusammengehörigkeit der Richtungsbeobachtungen, welche sich möglicherweise auf verschiedene einzelne sehr weit von einander entfernte Theile beziehen können. Von dem Meteoritenfalle von Orgueil wissen wir z. B., dass bei ungefähr derselben Bahnneigung die Streufläche 25 Km. lang und 12 Km. breit war. In unserem Falle lässt zwar der Abgang

[1] Prof. Dr. J. G. Galle: Über die Bahn des am 30. Jänner 1868 beobachteten und bei Pultusk als Steinregen niedergefallenen Meteors. Abhandl. der Schlesischen Gesellschaft in Breslau. 1868.

kräftiger Detonationen nicht auf bedeutende Massen schliessen, aber, dass die Theile des Schwarmes auf einer Fläche von mehr als 10 Km. Länge und einigen Kilometern Breite vertheilt waren, ist nicht unwahrscheinlich.

Es dürfte daher vergleichsweise nicht ohne Belang sein, das Resultat für die Lage des Endpunktes anzuführen, wie es allein aus den hinreichend zahlreichen Angaben der entfernteren Orte hervorgeht. Benützt wurden hiezu die Richtungsbeobachtungen aus Eibenschitz (mit Gewicht 2, weil dieselben aus mehrfachen Beobachtungen auf doppelte Art ermittelt wurden), Wien (*a*), Oed, Lundenburg, Brünn (mit Gewicht 1), Neulengbach, Iglau, Tabor und Schönberg (mit Gewicht $^1/_2$, weil die Richtungen nur beiläufig angegeben wurden). Das Resultat, welches die Bedingung erfüllt, dass die mit den Gewichten multiplicirten Quadrate der Richtungsverbesserungen eine Minimalsumme geben, ist für die Lage des Hemmungspunktes: $\lambda : 32° 40{\cdot}1'$, $\varphi : 48° 53{\cdot}9$ über der Gegend zwischen Kösslersdorf und der Glashütte Galthof[1] mit 4 Km. wahrscheinlichem Fehler.

Etwas anders gestaltet sich das Resultat, wenn die durch Messungen festgestellten Angaben aus Schrems, Kollersdorf, Brand, Eilfang, Neu-Nagelberg, sowie die kaum zu entbehrende Schätzung aus Hörmanns einbezogen werden. Man erhält dann die Position $\lambda : 32° 31{\cdot}9'$, $\varphi : 48° 49{\cdot}8'$, an der böhmischen Grenze bei dem Orte Julienhain. Diese Stelle liegt ungefähr 17 Km. WNW von Schrems und es kann jetzt schon erwähnt werden, dass die Bahn zu diesem Endpunkte nur westlich und auch nicht nahe an Schrems vorbeigehen konnte. Die früher ermittelte Position ist 13 Km. NNW von Schrems und entspricht allerdings einer Bahn, welche nahe über Schrems, und zwar jedenfalls östlich vorüberzog. Die gegenseitige Entfernung beider Punkte beträgt 12·5 Km. gegen NE, überschreitet also nicht unbedeutend den wahrscheinlichen Fehler.

Für die Höhe steht eigentlich nur die Angabe aus Lundenburg zu Gebote, aus welcher dann auch die von Brünn folgt. Diese geben, bezogen auf die zweitangeführte Position des Endpunktes 36·8 Km. (5 g. M.) lineare Höhe.

---

[1] Specialkarte des k. k. milit.-geogr. Institutes. Zone 10, Col. XII.

Unter den gegebenen Umständen kann der ermittelte Endpunkt nicht als definitiv betrachtet werden; denn die Wahl des einen oder anderen Resultates bedingt eine azimutale Differenz von 5°—6° für die Bahn. Es muss vielmehr umgekehrt derjenige Endpunkt gesucht werden, welcher die günstigste Ausgleichung der Beobachtungen für den Radiationspunkt involvirt.

Bestimmung des Radiationspunktes, der Bahnlage und des verbesserten Endpunktes. Bei der Aufstellung der scheinbaren Bahnen, welche die verschiedenen Beobachtungen darstellen, ist der oben vorläufig bestimmte Hemmungspunkt, und zwar der aus allen Angaben gefundene zweite Werth, zur Ergänzung der unvollständigen Beobachtungen und bei grösseren Differenzen wohl auch als Ersatz benützt worden. Es wurde die scheinbare Lage desselben, aus den einzelnen Beobachtungsorten gerechnet, und das Resultat in der folgenden Übersicht unter II angesetzt.

Auch bei den Daten aus der Umgebung des Fallortes wurde aus den früher dargelegten Gründen statt der angegebenen zweiten Position die berechnete eingeführt. Auf diese Weise stimmen diese Bahnen wenigstens mit den Wahrnehmungen überein, dass das Meteor dort zumeist nahe über den Scheitel der Beobachter wegzog. Übrigens hat für dieselben auch eine sehr grosse Unsicherheit des zweiten Punktes in Bezug auf den Radianten nur geringen Einfluss, weil ersichtlich der erste fast überall nicht weit von diesem entfernt lag. Unter I ist bei den vielen Beobachtungen, welche den Anfang der Bahn nicht bezeichnen, sondern nur die Neigung, auch nur ein den betreffenden grössten Kreis im Allgemeinen fixirender Punkt angesetzt worden. In diesem Sinne habe ich nun folgende scheinbare Bahnen benützt:

	I.		II.	
	α	δ	α	δ
Öd	221°5	+64°4	44°0	+43°8
Wien (a)	152·0	+32·0	61·9	+32·8
Neulengbach	185·0	+60·9	57·1	+41·4
Lundenburg	116·0	+12·0	82·7	+12·6
Eibenschitz	154·3	— 4·9	99·8	— 4·8
Brünn	150·0	+ 7·0	99·0	+ 0·9

	I.		II.	
	α	δ	α	δ
Iglau	159°5	—14°0	111°8	— 7°9
Schönberg	144·4	—18·3	114·2	—15·5
Friedland	188·3	—20·4	139·1	—27·6
Schrems (*d*)	198·6	— 7·9	129·7	+49·7
Eilfang (*a*)	212·0	— 1·4	134·2	+43·9
„ (*b*)	222·0	— 7·9		
Brand	209·7	—20·0	142·5	+40·9
Neu-Nagelberg (*a*)	217·2	—11·2	147·6	+49·9
„ „ (*b*)	211·9	—17·8		

Die Ausgleichung ergab folgende Resultate:

Scheinbarer Radiant: $\alpha = 214°$ $\delta = -13° \pm 3°$.

Hemmungspunkt: 34·5 Km. (4·7 g. M.) hoch über λ : 32° 37·6′, φ : 48° 52·6′, 2 Km. östlich von dem Dorfe Rottenschachen in den mit „Stein-Moos“ bezeichneten Waldpartien, 12 Km. nordwestlich von Schrems.

Azimut der Bahn am Ende: 310°.

Neigung der Bahn gegen den Horizont des Endpunktes: 14°.

Da die beobachteten Elemente nicht überall dieselbe Form haben, gilt dies auch von den nöthigen Verbesserungen. Diejenigen Beobachtungen, welche nur die Richtung zum Ende (A_2) und die scheinbare Neigung (i) angeben, erhalten folgende Verbesserungen:

	ΔA_2	Δi
Öd	+ 3°1	+ 8°7
Wien	— 8·7	+12·0
Neulengbach	+18·9	+ 8·0
Eibenschitz	— 0·7	— 1·9
Friedland	—	— 3·0

Für Iglau ergibt sich der Culminationspunkt der Bahn in $A = 12·9$) statt 14°) und $\Delta A_2 = +7°8$; für Schönberg ist die Höhe im Azim.: 22° nur 16°2 (statt 19°). In Lundenburg ist $\Delta \alpha_1 = 0$, $\Delta \delta_1 = -2°7$, $\Delta \alpha_2 = +5°4$, $\Delta \delta_2 = -4°7$. Sehr bedeutend ist die nöthige Verbesserung an der Beobachtung in Brünn. Die berechnete Bahn liegt nämlich am Anfang um 18°5 südlicher

als die durch die Beobachtung gegebene, am Ende nur um 1°5. Die Bahn war also keineswegs nahezu parallel zur Linie Regulus-Procyon. Eine Verwechslung von Jupiter ($\alpha = 209°$ $\delta = -10°4$) mit Regulus scheint nicht ausgeschlossen zu sein.

Bei den Beobachtungen aus der Umgebung von Schrems kommen die Verbesserungen der angeführten Endpositionen nicht in Betracht, weil diese unberücksichtigt geblieben sind, und bezüglich des ersten Bahnpunktes ergibt sich, da die Bahnen fast vertical sind, nur eine azimutale Correction. Dieselbe ist hier auch für diejenigen Beobachtungen angeführt, welche wegen Unvollständigkeit nicht zur Bahnbestimmung benützt worden sind. Die Verbesserungen ΔA_1 sind folgende:

	ΔA_1		ΔA_1
Schrems (*a*)	0°	Eilfang (*a*)	+ 5°
„ (*d*)	—12	„ (*b*)	+10
Eugeniahütte	— 8	Brand	— 7
Kollersdorf	+ 5	Neu-Nagelberg (*a*) .	+ 4
		„ „ (*b*) .	— 4

Das Mittel aus den 9 Azimuten dieser Gruppe für den Punkt des Aufleuchtens (310·8°) unterscheidet sich nur wenig vom Azimut des Radianten (310°).

Man kann endlich auch die Angaben von Pöllau (Nr. 1) vergleichen. In der hier abgeleiteten Bahn musste dort die Feuerkugel vom „Cepheus" her durch die „Cassiopeia" und zwar 4° nördlich von β, dann fast genau durch α gezogen und an den Grenzen der „Andromeda" erloschen sein.

Die Auffassung des Meteors in seiner Bahn erfolgte wie gewöhnlich sehr ungleichzeitig. Nahe am Radianten wurde es in der Umgebung von Schrems schon bemerkt, nur lässt sich aus diesen Beobachtungen die entsprechende Bahnlänge mit einiger Sicherheit nicht ableiten. Bestimmt ist jedoch die Wahrnehmung in Friedland (Nr. 12) als eine der frühesten zu nehmen. Erschien dort das Meteor in SSE, so war es ungefähr 133 Km. (fast 18 g. M.) hoch über $\lambda : 36° 12'$, $\varphi : 46° 46'$ in Ungarn. Es ging dann in der angegebenen Bahn über das Nordostende des Plattensees bei Enying, etwas östlich von Veszprim und Pápa,

über den Neusiedlersee nordöstlich von Rust, dann über die Gegend zwischen Laxenburg und Himberg, Brunn und Liesing, etwas westlich von Purkersdorf, über Hadersdorf (am Kampflusse), westlich nahe an Vitis, östlich von Schrems, über Langegg zum Endpunkte. Eilfang und Brand blieben östlich, was mit den Angaben gut stimmt. Als die Feuerkugel Wien am nächsten kam, in der Gegend über Liesing und Rodaun, war sie 68 Km. (9 g. M.) hoch und hier beiläufig scheint sie von den meisten Beobachtern zuerst erblickt worden zu sein.

Unter den Beobachtungsorten in der Nähe des Endpunktes waren Eilfang (15) und Brand (16) der Bahn am nächsten gelegen, und gerade von dort werden auch, wiewohl offenbar nicht heftige Detonationen gemeldet. Ob der in Brand angegebene „Knall" wirklich mit der Erscheinung zusammenhing, mag dahingestellt bleiben, aber das „Rollen", von welchem die Beobachter Gruber und Haberleitner in Eilfang berichten, und welches von Kobes, wahrscheinlich unabhängig von diesen beiden, näher determinirt wird, entspricht den Erfahrungen in ähnlichen Fällen, wenn man den Ausdruck „gleich nach dem Erlöschen" nicht wörtlich nimmt.

Wenn die Schallwahrnehmungen bei weitem hinter denjenigen zurückblieben, welche bei einigermassen erheblichen Meteoritenfällen stets gemeldet werden, so ist dagegen, nach den Berichten aus Orten, welche von der Bahn mehr als 100 Km. entfernt waren, zu schliessen, dass die Lichtentwicklung sehr bedeutend gewesen sei. Vielleicht hat der Schwarm aus vielen kleinen Massen bestanden, welche also eine grosse Oberfläche dargeboten haben. Ist die Deutung, welche früher den Berichten über das Erlöschen in sehr geringer Höhe gegeben wurde, richtig, so sind sehr wahrscheinlich Meteoriten auch zur Erde gelangt, von welchen bei der sicherlich grossen Ausdehnung der Streufläche höchstens zufällig einzelne aufgefunden werden dürften, zumal das besonders zu beachtende Terrain zwischen Kösslersdorf, Brand, Gundschachen, Witschkoberg und Rottenschachen, nicht minder als die Gegend gegen SE bis Langegg, stark bewaldet ist.

Geschwindigkeit; Hypothesen über den Ausgangspunkt im Weltraum; Vergleichung mit anderen Fällen.

Zur beiläufigen Bestimmung der Geschwindigkeit des Meteors in seiner Bahn liegen sechs Dauerschätzungen vor, welche sich jedoch auf ungleich lange Strecken beziehen. Für Lundenburg gibt die erste Wahrnehmung eine Bahnlänge von 103 Km. in 2—3 Sec. Dasselbe kann von Iglau mindestens angenommen werden, da die Bahn zuerst aufsteigend erschien, was nur gegen S zu möglich war. Andererseits dürften die in Wien, Brünn und Pöllau gesehenen Bahnstrecken wenig von 126 Km. verschieden sein, welche in 4—5 Sec., beziehungsweise 5 Sec. durchlaufen wurden. Nach der Angabe in Friedland endlich legte die Feuerkugel ungefähr 360 Km. in 4—5 Sec. zurück. Die Verbindung aller dieser Angaben liefert für die geocentrische Geschwindigkeit 39·8 Km. $\pm$ 9 Km. wahrscheinlichen Fehler oder 5·4 g. M.

Hieraus ergibt sich für die heliocentrische Geschwindigkeit 47·7 Km. (6·4 g. M.) oder $v = 1{\cdot}61$, wenn die Geschwindigkeit der Erde als Einheit genommen wird; somit war die Bahn eine Hyperbel. Die eine Asymptote dieser Hyperbel trifft das Himmelsgewölbe in 165·6° Länge und + 0·6° Breite, wodurch der kosmische Ausgangspunkt bestimmt, wenn die Geschwindigkeit, welche das Resultat wesentlich beeinflusst, absolut sicher wäre. Da aber diese nur abgeschätzt ist, so habe ich den Ausgangspunkt auch noch für andere Hypothesen hinsichtlich der Geschwindigkeit berechnet. Bezeichnen l und b Länge und Breite desselben, so hat man für

$$\begin{aligned} v &= \sqrt{2} \quad (41{\cdot}9 \text{ Km.}) \; l = 131°0 \; b = +0°6 \\ v &= 2 \quad (59{\cdot}2 \;\; „ \;) \; l = 181{\cdot}8 \; b = +0{\cdot}6 \\ v &= 2{\cdot}5 \; (74{\cdot}0 \;\; „ \;) \; l = 200{\cdot}3 \; b = +0{\cdot}6. \end{aligned}$$

Die Störungen durch die Erde (Zenithattraction) sind vorläufig unberücksichtigt geblieben, weil sie das Resultat höchstens im Betrage der ohnehin vorhandenen Unsicherheit berühren.

Man kann mit der vorliegenden einige andere Meteorbahnen vergleichen, deren Übereinstimmung augenfällig ist.

Der Radiationspunkt einer am 12. Mai 1878 in Grossbritannien an vielen Orten beobachteten Feuerkugel ist (Report of the Brit. Assoc. 1878) in $\alpha = 214°$ $\delta = -7°$ bestimmt worden. Für ein anderes grosses Meteor, welches am 27. April 1851 in England gesehen wurde (Report 1851) ergibt sich derselbe in $\alpha = 206°$ $\delta = -9°$, doch nur beiläufig. Am 11. April 1871 ist in Moncalieri, Alessandria und Volpeglino (Report 1871) eine sehr glänzende Feuerkugel beobachtet worden, für welche ich aus den angegebenen Daten den Radianten $\alpha = 216°$ $\delta = -10°$ abgeleitet habe, mit einer Unsicherheit von etwa 5°. Im Vergleiche damit scheint eine etwas nördlichere Lage des Radianten des Meteors vom 21. April 1887 nicht unwahrscheinlich zu sein.

Auch der Meteoritenfall bei Toulouse am 10. April 1812 um $8^h\ 15^m$ Abends ist möglicher Weise für diese Meteorgruppe in Anspruch zu nehmen.[1]

Dass der Radiationspunkt innerhalb eines Monates (vom 11. April bis 12. Mai) seinen scheinbaren Ort nicht wesentlich verändert haben sollte, dürfte auffallen. Allein es ist für die Mitte dieser Epoche der Unterschied zwischen der Länge des scheinbaren Radianten und der Sonnenlänge fast genau 180° und für diese Stellung ist bei allen hyperbolischen Geschwindigkeiten in der Nähe der Ekliptik die Änderung der Position äusserst

[1] Gilberts Annalen, Bd. 41, S. 445, Bd. 42, S. 111 und 343. Die Hauptaxe der Streufläche war gegen SE oder etwas mehr ESE gerichtet und das grösste Stück fand sich am nordwestlichen Ende, bei La Pradère, 4 g. M. NW von Toulouse, wodurch die Bahnrichtung schon beiläufig gegeben ist. Auch die Detonationen wurden hauptsächlich beiläufig in der Richtung SE bis NW vernommen. Am Fallorte sah man die Feuerkugel ungefähr aus SE kommen. Genauer ist die Bahnrichtung dadurch bestimmt, dass selbst noch in Castres, 11·5 g. M. ESE vom Endpunkte, die Detonationen vernommen wurden. Dies ist nur möglich, wenn die Bahn sehr nahe über diesen Ort und in geringer Neigung ging, so zwar, dass die schallerregenden Massen nicht allzuhoch, nicht höher als 6—7 g. M. über denselben wegzogen. Für etwa 4 g. M. Endhöhe, welche die Intervalle zwischen Licht und Schall in der Nähe von Toulouse voraussetzen lassen, würde daher die Neigung der Bahn nicht viel grösser als 15° gewesen sein können. Wahrscheinlicher ist eine noch geringere. Das Azimut der Bahn über Castres ist 295°, was in Verbindung mit dieser Neigung für den Radianten: $\alpha = 205°$, $\delta = -6°$ geben würde. Wird die Neigung nur 10° genommen, so entspricht dies der Position $\alpha = 207°$, $\delta = -10°5$.

gering. So beträgt sie z. B. für $v = 2$ in Länge per Tag nur $0°15$ und ist in Breite fast Null. Dass die einzelnen Werthe diese kleinen Änderungen nicht gesetzmässig zeigen, ist bei der noch vorhandenen Unsicherheit der Bestimmungen nicht befremdend.

Leitet man aus jedem Radianten für sich den kosmischen Ausgangsort ab, so zeigen die Resultate keine grösseren Unterschiede als man nach der Natur der Sache erwarten kann. Folgende Übersicht lässt dies erkennen.

	Scheinb. Radiant		Ausgangsort für $v = \sqrt{2}$		$v = 2$		$v = 2{\cdot}5$	
Meteor	λ	β	l	b	l	b	l	b
am 11. April 1871	217°0	+4°1	146°2	+6°7	186°3	+4°9	193°7	+4°7
„ 21. „ 1887	216·0	+0·5	131·0	+0·6	181·8	+0·6	200·3	+0 6
„ 27. „ 1851	207·4	+1·7	110·8	+1·2	171·1	+1·5	181·1	+1·6
„ 12. Mai 1878	214·1	+6·3	111·6	+3·3	177·2	+5·2	187·3	+5·5
Mittel			124·9	+3·0	179·1	+3·1	190·6	+3·1

Die Quadratsumme der Abweichungen vom Mittel ist für die drei Geschwindigkeitshypothesen der Reihe nach 903, 143 und 221; hiernach erscheint unter diesen $v = 2$ als die wahrscheinlichste.

Für das Zusammentreffen von Theilen dieses selben Meteorstromes mit der Erde, nach dem Periheldurchgange, also von der Sonnenseite her, kommen folgende Erscheinungen in Betracht:

a) Das grosse Meteor am 5. September 1872 in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, welches nach den Mittheilungen und Berechnungen von Irish und Blunt (Report of the Brit. Assoc. 1877) um 8^h Abends aus 105° Azimuth horizontal oder in nur wenig geneigter 1000 e. M. langer Bahn von Missouri bis zum atlantischen Ocean über Pittsburg hinaus ging. Dieser Lage entspricht der scheinbare Radiant: $\alpha = 198°$ $\delta = +11°$.

b) Eine am 26. September 1865 9^h 20^m Greenwicher Zeit in England beobachtete Feuerkugel, für welche ich aus den drei dort mitgetheilten Beobachtungen den Radianten in $\alpha = 161°$ $\delta = +50°$ abgeleitet habe. Das Resultat ist jedoch nicht sehr sicher.

c) Das Meteor, welches am 27. September 1870, 6^h 8^m Kieler Zeit in Dänemark und Norddeutschland allgemein gesehen

worden ist. Der Radiationspunkt desselben wird in $\alpha = 152°$ $\delta = +47°$ angenommen werden können.[1]

Diese Radiationspunkte lassen auf den ersten Blick wohl schwer einen Zusammenhang mit den Meteoren im April und Mai vermuthen und doch entsprechen sie fast genau demselben Ausgangspunkte im Weltraume für eine bestimmte Geschwindigkeit. Um dies zu erkennen, genügt es, das folgende Schema mit dem oben Mitgetheilten zu vergleichen.

	Scheinb. Radiant		Ausgangsort für $v = \sqrt{2}$		$v = 2$		$v = 2{\cdot}5$	
Meteor	λ	β	l	b	l	b	l	b
am 5. Sept 1872..	192°0	+17°0	118°8	− 5°9	182°9	+4°6	190°4	+ 7°6
„ 26. „ 1865..	140·5	+38·5	130·5	−81·9	181·9	+5·2	176·0	+23·3
„ 27. „ 1870..	136·1	+33·2	231·2	−82·4	183.2	+2·7	172·7	+20·6

Für die Hypothese $v = \sqrt{2}$ (Parabel) könnte von einem Zusammenhang nicht die Rede sein, aber bei der Annahme $v = 2$ ist die Übereinstimmung sehr gross.

Der wahrscheinlichste Werth aus den drei Resultaten für diese Hypothese ist $l = 181°5$ $b = +3°7$ und dieser weicht von dem Mittel der früheren Gruppe $l = 179°1$ $b = +3°1$ sehr wenig ab. Überdies bemerkt man leicht, dass der Unterschied in l fast ganz verschwindet, wenn man eine $v = 2$ etwas übersteigende Geschwindigkeit voraussetzt, denn im ersten Schema nehmen die Längen (l) alle mit wachsendem v zu, im zweiten gilt für die beiden letzten Meteore das entgegengesetzte, so dass z. B. für $v = 2·1$ (rund 62 Km. oder 8·4 g. M.) die Differenz verschwindend klein wird.

Da die Anzahl der Feuerkugeln, deren Bahnlage bisher mit einiger Sicherheit bestimmt werden konnte, überhaupt nicht gross

---

[1] In Nr. 1845 und 1846 der „Astronomischen Nachrichten" hat Herr Dr. L. Matthiesen viele Beobachtungen und auch die Bahnbestimmung mitgetheilt. Seinem Resultate entspricht der Radiant in $\alpha = 150°$ $\delta = +30°$, aber unter der Voraussetzung, dass die Bahn im letzten Theile sehr stark gekrümmt war, welche, wie mir scheint, weder durch die Beobachtungen, noch durch die Form des am Himmel zurückgebliebenen Streifens gerechtfertigt ist. Aus einer allgemeinen Untersuchung des Beobachtungsmateriales habe ich den oben angeführten Ort gefunden.

ist, so bestätigt auch die vorliegende Betrachtung neuerdings die von mir in früheren Fällen hervorgehobene Wahrscheinlichkeit der Existenz ausgedehnter Meteorströme mit hyperbolischen Bahnen. Aus diesem Gesichtspunkte ist es vielleicht nicht ohne Interesse, die hier nachgewiesene Übereinstimmung noch zur Vergleichung mit Sternschnuppenradianten zu benützen. Zu diesem Zwecke habe ich beispielsweise angenommen, dass aus einem Punkte des Weltraumes in der — abgerundeten, weil ja doch erst beiläufig bestimmten — Position: 180·5° Länge und 3·5° nördlicher Breite ein Meteorstrom von grösserer lateralen Ausdehnung ins Sonnensystem mit solcher Geschwindigkeit gelange, dass für den Radiusvector 1 die Geschwindigkeit $v = 2$ (oder für alle einzelnen Bahnen die reelle Halbaxe constant $a = -0{\cdot}5$) werde, und habe nun die scheinbaren Radianten gesucht, welche die mit der Erde in verschiedenen Jahresepochen zusammentreffenden Meteore darbieten müssten.

Dies sind die „berechneten Radianten", welche hier mit beobachteten verglichen werden:

Berechnete Radianten			Beobachtete Sternschnuppenradianten
October	1.... $\alpha = 134°8$,	$\delta = +33°2$	Oct.: $\alpha = 140°$, $\delta = +23°$ (Schmidt).
			October 15.—18.: $\alpha = 140°$, $\delta = +28°$ (Denning),
„	5.... 136·3	28·5	October 15.—19.: $\alpha = 133°$, $\delta = +21°$ (Den.).
„	10.... 137·0	24·7	
„	15.... 139·2	22·4	(Oct. 2.?)—Nov. 13. $\alpha = 1\,45°$ $\delta = +15°$ (Greg.).
November	1.... 148·4	17·1	Novemb. 1.—18.: $\alpha = 148°$, $\delta = +19°$ und $\alpha = 1\,49°5$ $\delta = +12$ (Gruber).
„	15.... 155·3	13·7	
December	1.... 163·2	10·2	Dec. 23.—(Feb. 10?): $\alpha = 168°$, $\delta = +8°$ (Greg.).
Jänner	1.... 173·2	6·1	Jän. 11. $\alpha = 173°$, $\delta = +9°$ (Tupm.).
Februar	1.... 186·1	0·3	Februar $\alpha = 187°$, $\delta = 0°$ und $\alpha = 195°$, $\delta = -7°$ (Den.).
März	1.... $\alpha = 200·4$,	$\delta = -5·8$	

Bemerkenswerth ist hier zunächst der Radiant in der Nähe von α Leonis, welcher sehr oft bei der Beobachtung der „Leoniden" sichergestellt worden ist und ungefähr 8° südlicher liegt als der dieses bekannten periodischen Novemberschauers.

Im October bewegt sich ferner der berechnete Radiationspunkt durch das Sternbild des Krebses und liegt in der Nähe derjenigen beobachteten Positionen, welche in den bekannten Radiantenverzeichnissen von Greg als „Cancrids" des Octobers bezeichnet, aber auch dann noch weiter für November bis über Jänner hinaus angeführt werden. Ich möchte nun zum Schlusse diese Gelegenheit benützen, um an einem concreten Falle die Erscheinung der durch mehrere Monate scheinbar wenig veränderten Radiation durch Combination mehrerer nachgewiesenen Meteorströme darzustellen. Man erkennt aus der oben angeführten Übersicht, dass für den supponirten Ausgangspunkt die Verschiebung des Radianten vom October bis Jänner sehr beträchtlich ist; man kann sich leicht überzeugen, dass dies auch für jede andere irgendwie mögliche Geschwindigkeitshypothese gilt. Für die „Cancrids" im Jänner habe ich aber (diese Sitzungsberichte LXXIX. Bd., II. Abth., Mai-Heft) zwei sehr sicher berechnete Feuerkugeln nachgewiesen, deren Radianten am 12. Jänner: $\alpha = 133°$, $\delta = +19°$ und am 19. Jänner: $\alpha = 135°5$, $\delta = +22°$ waren, welchen für die Geschwindigkeit $v = 2$ der kosmische Ausgangspunkt in 100° Länge und 3° Breite entspricht. Die hieraus für Februar und December abgeleiteten Radianten sind von denen im Jänner kaum verschieden, so dass man noch für 1. December $\alpha = 130°6$, $\delta = +20°5$ erhält. Es bliebe daher nur noch das Auftreten desselben Radianten von der zweiten Hälfte Octobers bis gegen Ende November zu erklären, was hier wenigstens andeutungsweise noch geschehen soll.

Nebst dem südlichen Radianten in der „Jungfrau", aus welchem das Meteor am 21. April 1887 gekommen, ist ein zweiter mehr nordwestlicher sicher nachweisbar. Am besten bestimmt dürfte derselbe in $\alpha = 192°$ $\delta = +9°5$ liegen; dies war nämlich, nach den von Neumayer (in diesen Sitzungsberichten LX. Bd., II. Abthl., 2. Heft) gelieferten Daten, der Radiationspunkt der Meteoriten von Krähenberg am 5. Mai 1869.

Für die heliocentrische Geschwindigkeit $v = 2$ entspricht diesem Radianten der kosmische Ausgangspunkt in 152° Länge und 9° nördlicher Breite, welch' letzterer wieder Meteore liefert, die am 1. November aus dem scheinbaren Radianten $\alpha = 134°$ $\delta = +22°$ kommen. Derselbe rückt im Verlaufe des Novembers in Rectascension ein wenig vor, bei abnehmender Declination. Dies sind also die „Cancrids" im November und zu Ende October.

Berücksichtigt man den Umstand, dass die Sternschnuppen selten zahlreich genug sind, um durch tägliche Bestimmungen die continuirlichen Verschiebungen der Radiationspunkte sicherzustellen, dass vielmehr in der Regel Erscheinungen von mehreren Tagen ja Wochen zusammengezogen und dann mit einer etwas unsicheren Epoche angeführt werden, so wird man finden, dass durch die Supposition dreier Meteorströme, deren hyperbolische Ausgangspunkte ungefähr *a)* in $l = 100°$ $b = +3°$, *b)* in $l = 152°$ $b = +9°$ und *c)* in $l = 180°5$ $b = 3°5$ liegen, das nahezu ununterbrochene Auftreten der Radiationspunkte im „Krebs", unweit der Ekliptik, vom October bis Februar befriedigend erklärt wird. Es schliesst dies nicht aus, dass dabei noch mehr Ströme wirksam sind, aber ich habe mich hier darauf beschränken wollen, diese Erklärung aus bekannten, sichergestellten Meteorerscheinungen abzuleiten.

XXI. SITZUNG VOM 13. OCTOBER 1887.

Der Vorsitzende bringt zur Kenntniss, dass Se. Excellenz der Herr Präsident der Akademie Ritter v. Arneth die Glückwünsche zu seiner Wiedergenesung, welche er im Namen dieser Classe auszusprechen die Ehre hatte, mit grosser Freude entgegengenommen und ihn beauftragt habe, hiefür den Mitgliedern der Classe seinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Der Secretär legt das erschienene Heft I bis V (Jänner bis Mai 1887) der I. Abtheilung des XCV. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt die 36. Lieferung (10 Blätter) der neuen Special-Karte der österr.-ungar. Monarchie (1:75000).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet zwei Mittheilungen des Herrn Prof. Dr. Albert v. Ettingshausen in Graz:

1. „Über die Änderung der thermischen Leitungsfähigkeit des Wismuths durch magnetische Kräfte.“
2. „Über die Deviation der Isothermen im Wismuth.“

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Mittheilung: „Über das Vorkommen einer Cycadee in der fossilen Flora von Leoben in Steiermark.“

Herr Prof. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die Zusammendrückbarkeit der Gase und der Flüssigkeiten.“

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Herrn W. Láska in Prag: „Zur Theorie der planetarischen Störungen.“

Herr Dr. Hans Molisch, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute ausgeführte Arbeit: „Über Wurzelausscheidungen und deren Einwirkung auf organische Substanzen.“

Ein Interferenzversuch mit zwei schwingenden Saiten.

Von Dr. **J. Puluj**,
Professor an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. October 1887.)

Zwei Wellenbewegungen, welche in einem Medium in derselben Richtung sich fortpflanzen, heben sich bekanntlich auf, wenn der Gangunterschied der beiden Wellenzüge — gleiche Schwingungsdauer und Schwingungsrichtung, sowie gleiche Amplituden der schwingenden Bewegungen vorausgesetzt — eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen beträgt.

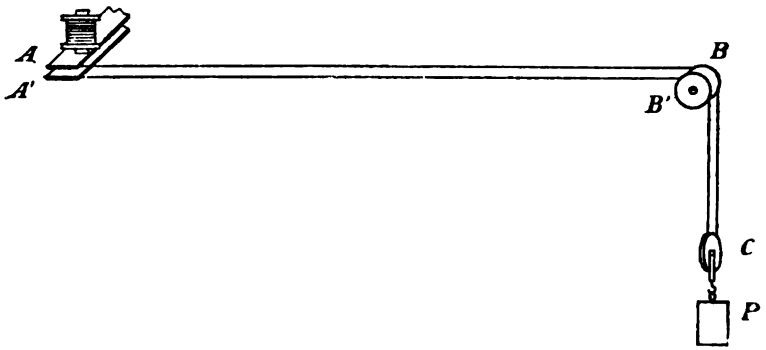
Dieses Ergebniss der Wellentheorie, welches zunächst zur Erklärung jener akustischen Erscheinung, dass zwei Töne unter Umständen sich gegenseitig vernichten können, abgeleitet wurde, kann für longitudinale Schwingungen mittelst der König'schen Interferenzröhre experimentell nachgewiesen werden; für transversale Schwingungen fehlte bisher in der Akustik ein analoges Experiment, das die gegenseitige Vernichtung zweier transversalen Schwingungen darstellen würde. Der Hauptbeweis der Undulationstheorie des Lichtes, der darin besteht, dass, wenn Licht zu Licht hinzugefügt wird, unter bestimmten Bedingungen Dunkelheit entstehen muss, hatte somit, streng genommen, in der experimentellen Akustik keine vollständige Analogie.

Es lag nun der Gedanke nahe, solche transversale Schwingungen zweier Seiten, deren Phasendifferenz eine halbe Wellenlänge beträgt, auf eine geeignete Weise zur Interferenz zu bringen. Ich versuchte ein solches Experiment zunächst mit zwei Seidenschnüren zu machen, welche von zwei elektrischen Stimmgabeln, ähnlich wie beim Meldé'schen Versuche, angeregt wurden, indem ich zwei Schwingungsbäuche von entgegengesetzter Schwingungsrichtung mittelst eines Fadens zusammen-

schnürte, in der Erwartung, dass sowohl der Faden als auch die beiden schwingenden Seidenschnüre zwischen dem Fadenknoten und den fixen Befestigungspunkten in Ruhe verbleiben, während die Theile der Schnüre zwischen den Stimmgabeln und der zusammengeschnürten Stelle ihre Schwingungen vollführen werden.

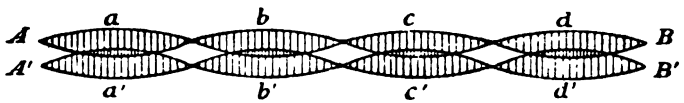
Der Versuch gelang; es war jedoch die Zusammenstellung desselben eine etwas schwierige und umständliche.

Fig. 1.



Sehr einfach ist dagegen die in Fig. 1 dargestellte Zusammenstellung. Eine dünne Seidenschnur geht von der einen Zinke A einer elektrischen Stimmgabel zu einer fixen Rolle B und über eine bewegliche Rolle C und eine zweite fixe Rolle B' zur zweiten Zinke A' derselben Stimmgabel zurück. Das an der beweglichen Rolle C angehängte Gewicht P erzeugt in den beiden Seiden-

Fig. 2.

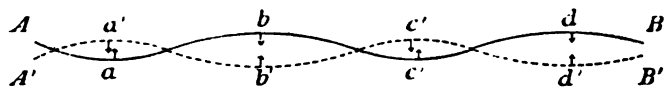


schnüren gleiche Spannungen. Wird daher die Stimmgabel elektrisch erregt und macht dieselbe n-mal so viele Schwingungen als jede der beiden Seidenschnüre bei der herrschenden Spannung und der gewählten Länge für sich machen würde, so theilt sich bekanntlich jede Schnur in n gleich grosse Abtheilungen, Schwingungsbäuche genannt, von denen je zwei durch einen Knotenpunkt getrennte Abtheilungen, wie a und b, c' und d', sich

stets entgegengesetzt bewegen, jede Abtheilung aber so rasch schwingt, wie die Stimmgabel.

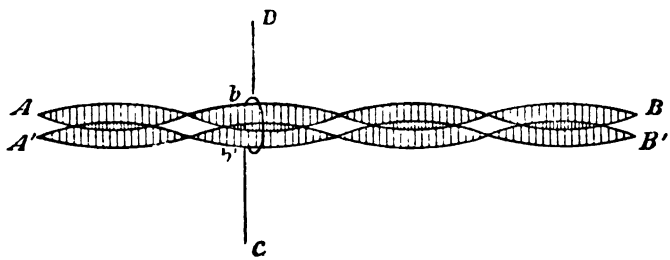
Da ferner die Zinken der Stimmgabel stets nach entgegengesetzten Richtungen schwingen, somit von A und A' Wellenzüge ausgehen, deren Gangunterschied eine halbe Wellenlänge beträgt, so ist leicht einzusehen, dass jede beliebige Abtheilung in der einen Seidenschnur und die daneben liegende Abtheilung in der

Fig. 3.



zweiten Seidenschnur, beispielsweise b und b', c und c', auch in Bewegungen begriffen sein werden, deren Phasendifferenz eine halbe Wellenlänge beträgt. Werden daher die schwingenden Seidenschnüre mittelst meiner intermittirenden Lampe in einer solchen Weise beleuchtet, wie dies in meiner Abhandlung „Objective Darstellung der wahren Gestalt einer schwingenden Saite", Sitzungsberichte der k. Akad. der Wiss., Bd. 95, II. Abth.,

Fig. 4.



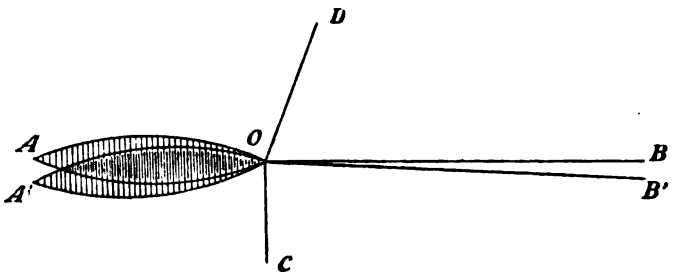
1887, beschrieben ist, so erscheinen die beiden Seidenschnüre als zwei Wellenzüge, welche um eine halbe Wellenlänge gegeneinander verschoben sind, so dass einem Wellenberg der einen Schnur ein Wellenthal der anderen gegenübersteht, wie dies in Fig. 3 dargestellt ist.

Um die beiden Wellenzüge zur Interferenz zu bringen, wird ein ungefähr 50 Ctm. langer Seidenfaden über je zwei benachbarte Abtheilungen, etwa b und b', einmal geschlungen und

während die Enden C und D des Fadens festgehalten werden, die Schlinge sanft zusammengezogen, wie dies in Fig. 4 angedeutet ist.

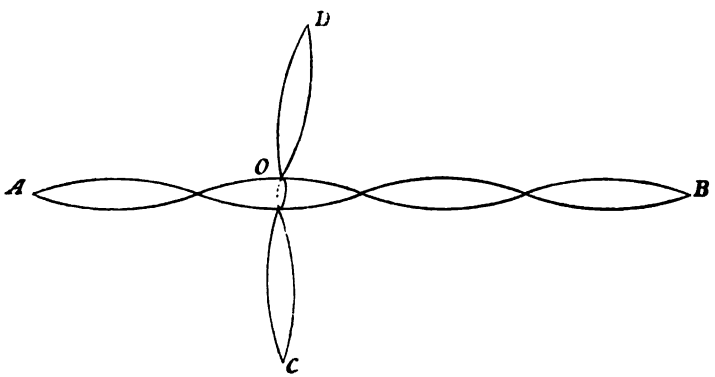
Die von A und A' ausgehenden Wellenbewegungen interferiren an der Schleife O und es bleiben sowohl die Theile des

Fig. 5.



Fadens OC und OD, als auch die beiden Theile der Seidenschnüre OB und OB' in Ruhe. Selbstverständlich müsste ausser CD auch jeder andere Faden $C'D'$ in Ruhe bleiben, der mit den Seidenschnüren in O verknüpft wäre.

Fig. 6.



Dieser akustische Interferenzversuch mit zwei schwingenden Saiten, der in Fig. 5 dargestellt ist, bildet eine vollständige Analogie für die Interferenz zweier Lichtstrahlen, welche, wie beim Fresnel'schen Spiegelversuche, sich gegenseitig vernichten, wenn deren Gangunterschied eine halbe Wellenlänge beträgt, weil hier wie beim Licht transversale und nicht longitudinale Schwingungen zur Interferenz gelangen.

Wird dagegen der Seidenfaden *CD* um den Schwingungsbauch blos der einen Seidenschnur *AB* geschlungen, so vertheilt sich die von *A* ausgehende schwingende Bewegung auf die drei Abtheilungen *OB*, *OC* und *OD* und die Anzahl Knotenpunkte in *OC* und *OD* hängt von der in diesem Faden herrschenden Spannung ab. Dieser Fall ist in der Fig. 6 veranschaulicht.

Zum Schlusse sei es noch bemerkt, dass, wenn der Faden *CD* die beiden Seidenschnüre an einer Knotenstelle umschlingt, keine Interferenz der Wellenzüge stattfindet und dass die schwingenden Bewegungen bei ruhig verbleibendem Faden fast ungeschwächt durch die zusammengeschnürten Knotenstellen fortgepflanzt werden.

Zur Theorie der planetarischen Störungen.

Von **W. Láska.**

I.

Wird in die Fundamentalgleichungen

$$\frac{d^2\rho}{dt^2} - \rho\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \frac{k^2 m_1}{\rho^2} = k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial \rho}$$

$$\frac{d}{dt}\left\{\rho^2 \frac{dv}{dt}\right\} = k^2 m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial v}$$

an die Stelle der Variablen t die Variable v_0 eingeführt, die aus der Gleichung

$$\rho_0^2 \frac{dv_0}{dt} = c$$

resultirt, so ergibt sich

$$\frac{d^2\rho}{dv_0^2} - \rho\left(\frac{dv}{dv_0}\right)^2 + \frac{k^2 m_1}{\rho^2}\frac{\rho_0^4}{c^2} = \frac{k^2 m_1}{c^2}\rho_0^4 \frac{\partial \Omega}{\partial \rho}$$

$$\frac{d}{dv_0}\left\{\rho^2 \frac{dv}{dt}\right\} = \frac{k^2 m_1}{c}\rho_0^2 \frac{\partial \Omega}{\partial v}.$$

Die letzte Gleichung lässt sich auch schreiben, wie folgt:

$$\rho^2 \frac{dv}{dv_0} = \rho_0^2\left\{1 + \frac{k^2 m_1}{c^2}\int \rho_0^2 \frac{\partial \Omega}{\partial v}\, dv_0\right\}.$$

Schreibt man die zweitletzte in der Form:

$$\frac{d^2\rho}{dv_0^2} - \frac{1}{\rho^3}\left\{\rho^2 \frac{dv}{dv_0}\right\}^2 + \frac{k^2 m_1}{\rho^2}\cdot\frac{\rho_0^4}{c^2} = \frac{k^2 m_1}{c^2}\rho_0^4 \frac{\partial \Omega}{\partial \rho}$$

und benützt die soeben gefundene, so wird

$$\frac{d\rho^2}{dv_0^2} - \frac{\rho_0^4}{\rho^3} + \frac{k^2 m_1}{\rho^2}\frac{\rho_0^4}{c^2} = \frac{k^2 m_1}{c^2}\rho_0^4\frac{\partial\Omega}{\partial\rho} + \frac{\rho_0^4}{\rho^3}\left\{\frac{\rho^4}{\rho_0^4}\left(\frac{dv}{dv_0}\right)^2 - 1\right\}.$$

Setzt man nun

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho$$

und vernachlässigt die zweiten Potenzen von $\delta\rho$, so wird:

$$\frac{d^2\delta\rho}{dv_0^2} + \delta\rho\left\{3 - 2\frac{k^2 m_1}{c^2}\rho_0\right\} = \Phi,$$

wobei

$$\Phi = \frac{k^2 m_1}{c^2}\rho_0^4\frac{\partial\Omega}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^3}\left\{\frac{\rho^4}{\rho_0^4}\left(\frac{dv}{dv_0}\right)^2 - 1\right\}$$

wegen

$$\frac{d^2\rho_0}{dv_0^2} - \left\{\frac{1}{\rho_0^3} - \frac{k^2 m_1}{c^2}\frac{1}{\rho_0^2}\right\}\rho_0^4 = 0.$$

Beachtet man nun, dass

$$\rho_0 = \frac{p}{1 - e\cos v_0},$$

so wird

$$(1 - e\cos v_0)\frac{d^2\delta\rho}{dv_0} + \delta\rho\left[\left(3 - 2\frac{k^2 m_1}{c^2}p\right) - 3e\cos v_0\right] = \\ = (1 - e\cos v_0)\Phi.$$

Führt man nun eine neue Variable τ so ein, dass

$$\frac{dv_0}{\sqrt{1 - e\cos v_0}} = d\tau,$$

und setzt noch

$$tgn\frac{w}{2} = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}}\,tgn\frac{v_0}{2},$$

wodurch

$$w = \mathrm{am}\sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0)$$

wird, so ergibt sich

$$\cos v_0 = \frac{e + \cos\mathrm{am}\sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0)}{1 + e\cos\mathrm{am}\sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0)},$$

oder

$$\cos v_0 = (e - \Psi) + \cos \operatorname{am} \sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0),$$

wobei

$$\Psi = e \cos \operatorname{am} \sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0) \cdot \frac{e + \cos \operatorname{am} \sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0)}{1 + e \cos \operatorname{am} \sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0)}$$

gesetzt wurde. Damit transformirt sich unsere Fundamentalgleichung in:

$$\frac{d^2 \delta\rho}{d\tau^2} + \delta\rho \left\{ 3(1-e^2) - 2\frac{k^2 m_1}{c^2} p - 3e \cos \operatorname{am} \sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0) \right\} = (1 - e \cos v_0)\,\Phi - \delta\rho\,\Psi.$$

Ist $\delta\rho$ aus dieser Gleichung gefunden, so wird

$$v - v' = \int \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^2 \left\{ 1 + \frac{k^2 m_1}{c^2} \int \rho_0^2 \frac{\partial \Lambda}{\partial v}\, dv \right\} dv_0 \qquad \text{I.}$$

wobei v' die Integrationsconstante ist. Sei $\delta\rho_0$ ein Integral von

$$\frac{d^2 \delta\rho_0}{d\tau^2} + \delta\rho_0 \left[3(1-e^2) - 2\frac{k^2 m_1}{c^2} p - 3e \cos \operatorname{am} \sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0) \right] = 0, \qquad \text{A)}$$

so ergibt sich $\delta\rho$ durch

$$\delta\rho = \delta\rho_0 \left\{ c_2 + \int \frac{1}{\delta\rho_0^2} \{ c_1 + \int ([1 - e \cos v_0]\Phi - \delta\rho\,\Psi)\,\delta\rho_0\, d\tau \}\, d\tau \right\} \qquad \text{II.}$$

Um nun die Gleichung A) zu integriren, setze man

$$3(1-e^2) - 2\frac{k^2 m_1}{c^2} p = a(1+e)$$

$$\sqrt{3e} = b(1+e)$$

$$\sqrt{1+e}\,(\tau - \tau_0) = \theta,$$

wodurch die zu integrirende Gleichung zu

$$\frac{d^2 \delta\rho_0}{d\theta^2} + \{ a + b \cos \operatorname{am} \theta \}\, \delta\rho_0 = 0$$

wird.

II.

Nachdem wir die Integration der Gleichung A) bewerkstelligt haben, übergehen wir nun zur näheren Entwickelung des Ausdruckes Φ.

Wir haben

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial v} = \frac{\mu}{m_1} r\rho \sin H \left\{\frac{1}{\Delta^3} - \frac{1}{r^3}\right\}.$$

Dabei ist

$$\Delta^2 = \rho^2 + r^2 - 2r\rho \cos H$$

und H der Winkel zwischen r und ρ. Nehmen wir nun an, die Neigung und die Excentricitäten seien klein, und setzten ρ, r constant, sowie

$$H = \lambda v_0 + \Lambda,$$

wobei λ und Λ ebenfalls bestimmte Constanten sind, so wird

$$\int \rho^2 \frac{\partial \Omega}{\partial v} dv = \frac{\rho^2 \mu}{\lambda m_1} \left\{\frac{\rho \cos H}{r^3} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos H}}\right\}$$

damit wird, unter Vernachlässigung der mit der zweiten Potenz von μ multiplicirten Grössen

$$\frac{\rho^4}{\rho_0^4}\left(\frac{dv}{dv_0}\right)^2 - 1 = 2\frac{k^2\rho^2\mu}{\lambda c^2}\left\{\frac{\rho \cos H}{r^3} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos H}}\right\}.$$

Man hat ferner

$$\frac{k^2 m_1}{c^2} \rho_0^4 \frac{\partial \Omega}{\partial \rho} = -\frac{k^2 \mu}{c^2} \rho_0^4 \left\{\frac{\rho - r \cos H}{\sqrt{r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos H^3}} + \frac{\cos H}{r^2}\right\},$$

wir haben also:

$$\Phi = -\frac{k^2\mu}{c^2}\left\{\frac{\rho^4(\rho - r\cos H)}{\sqrt{r^2 + \rho^2 - 2r\rho\cos H^3}} + \frac{\rho^4 \cos H}{r^2} - \right.$$
$$\left. - \frac{2}{\lambda\rho}\left[\frac{\rho \cos H}{r^3} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos H}}\right]\right\};$$

wobei ρ, r constant und $H = \lambda v_0 + \Lambda$ zu setzen ist.

Die Bestimmung der Constanten c_1 und c_2 ist auf folgende Art auszuführen. Man lege irgend ein osculirendes Elementen-

system zu Grunde, also für die Epoche der Osculation $t = o$. Sodann setze $\Psi\delta\rho = 0$ und bilde die Gleichung für $\delta\rho$ wie folgt:

$$\frac{\delta\rho}{\delta\rho_0} = c_2 + c_1 \int \frac{1}{\delta\rho_0^2} \frac{dv_0}{\sqrt{1 - e\cos v_0}} +$$

$$+ \int \left[\frac{1}{\delta\rho_0^2 \sqrt{1 - e\cos v_0}} \int \Phi \sqrt{1 - e\cos v_0}\, \delta\rho_0\, dv_0 \right] dv_0.$$

Nach einem Umlauf werden die osculirenden Elemente von den beobachteten abweichen; identificiren wir nun Beobachtung weniger Rechnung für den Radius mit $\delta\rho$, so lassen sich provisorische Werthe der Constanten c_2 und c_1 bestimmen. Mit diesen bilde man $\Psi\delta\rho$ und integrire die Gleichung II und bestimme auf gleiche Weise die genaueren Werthe der Constanten. Dieses Verfahren kann wiederholt und auf mehrere Revolutionen ausgedehnt werden, so lange, bis eine Wiederholung keine genaueren Werthe der Constanten liefert.

XXII. SITZUNG VOM 20. OCTOBER 1887.

Der Vorsitzende gedenkt des am 17. October in Berlin erfolgten Ablebens des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, des Herrn Geheimrathes Prof. Dr. Gustav Kirchhoff.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Herr Prof. Dr. Hugo Leitgeb in Graz dankt für seine Wahl zum wirklichen Mitgliede der kaiserlichen Akademie.

Der Vorstand der k. k. Universitäts-Bibliothek in Wien dankt für die dieser Bibliothek im Laufe des letzten Verwaltungsjahres gemachten Geschenke.

Das c. M. Herr Prof. M. Neumayr übersendet eine Notiz: „Über Trias- und Kohlenkalkversteinerungen aus dem nordwestlichen Kleinasien.“

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Entwicklungsgeschichte des *Penicillium crustaceum* Lk. und einige *Ascobolus*-Arten,“ vorläufige Mittheilung von Herrn Hugo Zukal in Wien.
2. „Versuch einer allgemeinen Integration von Differentialgleichungen erster Ordnung und ersten Grades“, von Herrn Camillo Kohn in Wien.
3. „Résolution arithmétique de l'équation

$$x^5 + ax^3 + \frac{a^2}{5}x = b,$$

von Herrn D. A. Pio in Syra.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag: „Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure", von Dr. B. Brauner und F. Tomiček.

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht das eben erschienene zweite Heft des VII. Bandes der von ihm herausgegebenen Arbeiten aus dem geologischen Institute der Universität Wien und der zoologischen Station in Triest.

Herr Dr. Eduard Mahler, Assistent der k. k. österr. Gradmessung, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Astronomische Untersuchung über die Finsterniss des Thakelath II. und die altägyptische Zeitrechnung."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bureau of Education of Washington. 1. Report of the Commissioner of Education for the Year 1884—85. 2. Circulars of Information and Bulletins of the Bureau of Education for 1885. Washington, 1886; 8°.

Fritsch Gustav, Die elektrischen Fische. Nach neuen Untersuchungen anatomisch-zoologisch dargestellt. I. Abtheilung. *Malopterurus electricus*. (Mit 12 lith. Tafeln und 3 Holzschn.) Leipzig, 1787; Folio.

Mischler Ernst, Österreichisches Städtebuch. Statistische Berichte der grösseren österreichischen Städte aus Anlass des IV. internationalen demographischen Congresses, gesammelt und redigirt unter der Leitung des Präsidenten der k. k. statistischen Central-Commission. K. Th. v. Inama-Sternegg. Wien, 1887; 8°.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.

Von Dr. **B. Brauner** und **F. Tomíček.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. böhmischen Universität.)

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure ist eine in chemischen Laboratorien täglich ausgeführte Operation. Doch sind die Ansichten über die bei dem genannten Vorgange stattfindende Reaction nichts weniger als klar.

A. Historisches.

Nach Berzelius[1] bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einigermassen concentrirte Arsensäurelösung das Arsenpentasulfid.

Nach Gmelin[2] tritt dabei der folgende Vorgang ein:

$$AsO_5 + 5HS = AsS_5 + 5HO.$$

H. Ludwig[3] führt an, dass Wackenroder in seinem Dictate der gerichtlichen Chemie sagt, Arsensäure werde auch bei Gegenwart von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zuerst zu arseniger Säure reducirt und später als Arsentrisulfid (mit Schwefel gemengt) gefällt.

Nach H. Rose (Handbuch 1851, S. 383) kann aus dem so dargestellten Niederschlag durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat braunes Silberarseniat dargestellt werden, während reines Arsentrisulfid gelbes Silberarsenit liefert.

Otto (Lehrb. 2. Aufl. 1019), Fresenius (Analyse 1856), Will (Analyse 1857) und Wicke (Analyse 1857) halten den bei

[1] Berzelius, Pogg. Ann. 7, S. 2.

[2] Gmelin's Handb., 5. Aufl. 1853, 2. Bd. 690.

[3] H. Ludwig, Archiv Pharm. Bd. 147, 32—34.

der genannten Reaction entstehenden Niederschlag für Arsenpentasulfid.

Ludwig (l. c.) findet, dass bei dieser Reaction anfangs hellgelber (!) Schwefel entsteht, später citronengelbes Arsentrisulfid und hält den gebildeten Niederschlag für ein Gemenge beider.

H. Rose[1] leitet in eine Arsensäurelösung Schwefelwasserstoff ein, erwärmt, filtrirt den ausgeschiedenen gelben Schwefel ab und beweist durch Zusatz von Silbernitrat zu dem Filtrat und die dabei eintretende Bildung von gelbem Silberarsenit (neben braunem Arseniat), dass eine Reduction zu arseniger Säure erfolgt sei. Den durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschlag hält er für ein Gemisch von $As_2S_3+S_2$ und schliesst aus der Analogie, dass auch das Antimonpentasulfid wie das Arsenpentasulfid wohl in Verbindung, nicht aber in isolirter Form bestehen können.

Seit dieser Zeit wird die Reaction, wie folgt, ausgedrückt:

$$2H_3AsO_4+5H_2S = As_2S_3+S_2+8H_2O.$$

Wir können nicht umhin, zu bemerken, dass die Versuche aller bisher angeführten Forscher nur qualitativ waren, und dass weder die Producte der Reaction analysirt, noch die Reaction selbst quantitativ verfolgt worden ist.

Erst im Jahre 1878 hat Bunsen[2] gezeigt, dass man durch Fällung einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung eines arsensauren Salzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in der Wärme die Arsensäure glatt in das Arsenpentasulfid überführen und als solches wägen kann.

Trotz dieser Arbeit Bunsen's findet man die Möglichkeit einer verschiedenen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure in den meisten neueren Lehrbüchern der Analyse nicht erwogen, mit Ausnahme etwa von Fresenius' neuester Auflage der qualitativen Analyse und E. Ludwig's[3] ausgezeichnetem Handbuch.

---

[1] H. Rose. Pogg. Ann. **107**, 186.

[2] Bunsen, Liebig's Ann. **192**, 305—328.

[3] E. Ludwig, Medicin. Chemie, Wien und Leipzig 1885, S. 216 und 260.

B. Eigene Versuche.

In Anbetracht dieses zwischen den Angaben von Berzelius und Bunsen einerseits, sowie von Wackenroder, H. Ludwig und H. Rose anderseits bestehenden Widerspruches haben wir diesen Gegenstand etwas eingehender untersucht.

Erste Versuchsreihe. Saure Lösungen arsensaurer Salze.

Wir hatten zunächst 3·000 Grm. reines Arsentrioxyd in 100 Grm. Kalihydrat und Wasser gelöst und die durch Behandeln mit Chlor und Salzsäure streng nach Bunsen dargestellte salzsaure Lösung von Arsensäure auf 1 Liter verdünnt (Arsensäurelösung *A*). Der zur Fällung angewandte Schwefelwasserstoff war entweder aus arsenfreiem Material dargestellt oder nach Jacobsen[1] durch Leiten über mit Jod imprägnirte Glaswolle und Wasser gereinigt.

Versuch I. 100 CC. der Arsensäurelösung *A* (entsprechend 0·3 Grm. Arsentrioxyd) wurden mit aller Sorgfalt nach Bunsen als Arsenpentasulfid gefällt. Die Lösung wurde nach Verdünnen mit 50 CC. Wasser in einem grossen, mit heissem Wasser gefüllten Becherglas auf 60° erwärmt und in dieselbe reiner Schwefelwasserstoff durch drei Stunden bei 60°, dann bis zum Erkalten eingeleitet.

Bei sechs Gasblasen in der Secunde zeigte sich die erste Trübung nach 3 Minuten, der erste Niederschlag nach 5 Minuten. Nach 24stündigem Stehen wurde auf einem gewogenen Filter filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen,[2] bei 107° zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen.[3]

---

[1] Jacobsen, Berl. Ber. **20**, 1999.

[2] Das Arsenpentasulfid ist, wie Bunsen bemerkt, in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, aber zuweilen laufen beim Übergiessen des feinvertheilten Niederschlages mit Alkohol sehr geringe Spuren durchs Filter, wie sich durch Prüfung der eingedampften alkoholischen Filtrate nach Babo und Fresenius nachweisen lässt. Doch sind die so verloren gegangenen Spuren von Arsen stets geringer, als die sonstigen unvermeidlichen Versuchsfehler.

[3] Das Filter wurde stets in einem gut verschlossenen Bunsen'schen Stöpselglas gewogen; da sich aber sein Gewicht je nach der Länge des Verweilens im Exsiccator und auf der Wage beständig ändert, so wurde auf

Das Gewicht des Niederschlages entsprach genau der von der Theorie verlangten, bei der Überführung von 0·3 Grm. arseniger Säure in Arsenpentasulfid resultirenden Menge

	Berechnet	Gefunden
Pentasulfid...	0·4701 Grm.	0·4701 Grm.

Versuch II. 100 CC. der Lösung *A* (entsprechend 0·3 Grm. As_2O_3) wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Bei sechs Gasblasen in der Secunde zeigt sich die erste Trübung erst nach 15 Minuten, der erste deutliche Niederschlag erst nach 30 Minuten. Nach 24 Stunden wurde das Einleiten unterbrochen und nach weiteren 24 Stunden filtrirt u. s. w. Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·4599 Grm. (statt 0·4701 Grm.) und demnach bestand entweder der Niederschlag zum Theil aus Trisulfid oder war die Fällung unvollständig. Es zeigte sich, dass das Letztere der Fall war, denn, nachdem das Filtrat von Neuem mit Schwefelwasserstoff bei 60° (und sonst wie in Versuch I) behandelt wurde, erhielt man noch 0·0106 Grm. Arsenpentasulfid. Die Summe beider Gewichte entspricht der für Arsenpentasulfid theoretisch berechneten Menge

	Berechnet	Gefunden
Pentasulfid...	0·4701 Grm.	0·4705 Grm.

Aus diesem Versuche sieht man, dass auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte salzsaure Lösung eines arsensauren Salzes (bei Gegenwart von viel Kaliumchlorid) das Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Doch ist die Fällung in der Kälte für analytische Zwecke ungeeignet, da sie viel Zeit in Anspruch nimmt und dazu unvollständig ist, denn nach 24stündiger Einwirkung und noch 24stündigem Stehen blieben 2·25% der Gesammtmenge ungefällt.

Versuch III wurde genau wie Versuch II ausgeführt. Temperatur 24° C., Volum 150 CC. Nach 24 Stunden wurden

die rechte Wagschale ein Stöpselglas mit gleich behandeltem Papierfilter als Tara gestellt und so, bei gleicher Einwirkung der Feuchtigkeit auf beide Filter, der genannte Fehler eliminirt.

gefällt 0·4719 Grm. und aus dem Filtrat noch 0·003 Grm. Pentasulfid = 0·63%.

Versuch IV. Um den Nachweis zu führen, dass der in der Kälte entstehende Niederschlag wirklich das Arsenpentasulfid ist (einem Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel entzieht Schwefelkohlenstoff den letzteren, wie unten gezeigt wird), wurden 500 CC. der Lösung *A* durch 36 Stunden bei 17° mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann nach weiteren 12 Stunden filtrirt und zuerst durch gründliches Ausschütteln mit Wasser im Kolben, dann auf dem Filter gewaschen, nachher mit Alkohol ausgesüsst und mit grossen Mengen von frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff längere Zeit und wiederholt gewaschen, um jede Spur von beigemengtem freien Schwefel zu entfernen und, nach Verdrängen des Schwefelkohlenstoffs durch Alkohol, bei 107° getrocknet.

Das in der Kälte dargestellte Arsenpentasulfid ist hell citrongelb und ungemein fein vertheilt im Vergleich mit dem in der Wärme dargestellten. Das trockene Sulfid wird beim Versuch, dasselbe zu zerreiben, so stark elektrisch, dass es aus dem Gefäss nach allen Seiten weit umherspringt. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

a) 0·6094 Grm. mit Salpetersäurehydrat und Kaliumchlorat oxydirt und mit Salzsäure eingedampft gaben 0·0297 Grm. Schwefel (4·874%) und nach gewohnter Reinigung des zuerst erhaltenen unreinen Baryumsulfats 2·0717 Grm. reines $BaSO_4$ (= 46·746% S).

b) 0·5303 Grm. Sulfid in gleicher Weise behandelt ergaben 0·0472 Grm. Schwefel (= 8·901%) und 1·6469 Grm. $BaSO_4$ (= 42·702% S).

Die Menge des in dem auf kaltem Wege dargestellten Arsenpentasulfid enthaltenen Arsens konnte theils aus der Differenz der unter *a)* und *b)* erhaltenen Procente Schwefel von 100, theils aber aus den partielle Synthesen repräsentirenden Versuchen II und III berechnet werden:

c) 0·3 Grm. As_2O_3, enthaltend 0·2272 Grm. As, lieferten 0·4705 Grm. Arsenpentasulfid (Versuch II).

d) 0·3 Grm. As_2O_3 lieferten 0·4749 Grm. Arsenpentasulfid (Versuch III).

	Berechnet	Gefunden			
		a	*b*	*c*	*d*
$As_2 = 150$	48·34	(48·38)	(48·40)	48·30	47·86
$S_5 = 160·3$	51·66	51·62	51·60	(51·70)	(52·14)
310·3	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

In gleicher Weise berechnet, ergibt sich die Zusammensetzung des in Versuch I in der Wärme dargestellten Pentasulfids:

e) 0·3 Grm. As_2O_3 lieferten 0·4701 Grm. Arsenpentasulfid.

	Berechnet	Gefunden
Arsen....	48·34	48·34
Schwefel .	51·66	51·66
	100·00	100·00

Daraus ergibt sich auch, dass die Zusammensetzung des in der Wärme und des in der Kälte dargestellten Arsenpentasulfids gleich ist.

Zweite Versuchsreihe. Lösungen reiner Arsensäure.

Arsensäure wurde durch Behandeln von reinem glasigen Arsentrioxyd mit Salpetersäure dargestellt. Da aber durch die bei der Auflösung entwickelten salpetrigen Dämpfe eine nicht unbedeutende Menge von Arsensäure mit fortgerissen wird, so mussten wir die Operation in einer Weise ausführen, bei der jeder Verlust vermieden wird.

In den Hals eines kleinen Kölbchens war eine breitere Glasröhre, welche an eine engere Röhre angeschmolzen war, luftdicht eingeschliffen. Die enge Röhre war einigemal gebogen und an den Biegungen kleine Kugeln daraus geblasen. Nach Übergiessen des Arseniks im Kolben mit verdünnter destillirter Salpetersäure wurde derselbe mit der Glasröhre, deren kugelige Erweiterungen ebenfalls mit Salpetersäure gefüllt waren, in der Weise verschlossen, dass bei schiefer Stellung des Kolbens das gebogene offene Ende der Glasröhre nach unten in eine mit Salpetersäure gefüllte Eprouvette mündete. So werden alle von den Gasen mitgerissenen Tröpfchen vollkommen wieder condensirt. Die Glasgefässe wurden vorher längere Zeit mit kochendem Königswasser

behandelt. In dieser Weise wurden 5·0 Grm. Arsentrioxyd in Lösung gebracht und die erhaltene Arsensäure, nachdem durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser die letzten Spuren von Salpetersäure entfernt waren, mit Wasser auf 500 CC. verdünnt (Lösung *B*).

Wir untersuchten zunächst, wie sich die wässerige Lösung von Arsensäure gegen reducirende Agentien im Allgemeinen verhält.

Bunsen (l. c. 321) hatte eine Lösung, die durch Behandeln von 0·1913 Grm. arseniger Säure mit Kalihydrat, Chlor und Salzsäure dargestellt war, in einem bedeckten Becherglase mit 100 CC. concentrirter schwefliger Säure 20 Stunden lang in der Wärme digerirt, die schweflige Säure aus der erkalteten Flüssigkeit durch einen Luftstrom vollständig entfernt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der erhaltene Niederschlag war ein Gemenge, bestehend in 100 Theilen aus 48·17 Trisulfid und 51·27 Pentasulfid. Die Reduction war demnach trotz der langen Digestion mit schwefliger Säure etwa bis zur Hälfte fortgeschritten.

Wir wiederholten den Versuch mit einer Lösung von reiner Arsensäure.

Versuch V. 50 CC. der Lösung *B*, enthaltend Arsensäure, aus 0·5 Grm. arseniger Säure dargestellt, wurden in einem bedeckten Becherglase mit 100 CC. concentrirter schwefliger Säure 20 Stunden lang bei 60° C. digerirt und die Lösung ganz genau so, wie oben von Bunsen beschrieben wurde, behandelt. Der erhaltene orangefarbige Niederschlag wog 0·6209 Grm. Das Gewicht des Arsenpentasulfids sollte 0·7836 Grm., das des Arsentrisulfids 0·6216 Grm. betragen. Da das Filtrat vollkommen arsenfrei war, so muss der Niederschlag für reines Arsentrisulfid angesehen werden.

	Berechnet	Gefunden
Arsentrisulfid..	0·6216 Grm.	0·6209 Grm.

Aus diesem Versuche sieht man nicht nur, dass die Lösung freier Arsensäure durch schweflige Säure vollkommen reducirt wird, sondern auch (durch Vergleich mit Bunsen's parallelem Versuche), dass die absolute Menge der reducirten Arsensäure viel grösser ist und die Reduction unter ganz gleichen

Bedingungen viel leichter vor sich geht, als bei Anwendung der stark chlorwasserstoffsauren Lösung eines arsensauren Salzes.

Durch die nun folgenden Versuche sollte ermittelt werden, ob und inwiefern die Lösungen freier Arsensäure auch der Reduction durch Schwefelwasserstoff weniger leicht widerstehen als salzsaure Lösungen eines Arseniats.

Leitet man in eine Auflösung von Arsensäure in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einen nicht zu langsamen Strom von Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit je nach der Concentration nach 5—15 Minuten opalisirend und dann milchig getrübt, aber der, anfangs wie feinvertheilter Schwefel aussehende Niederschlag nimmt bald eine hellcitronengelbe Farbe an und ist zuweilen durchscheinend, besonders bei nur wenigen Graden über Null. Dasselbe tritt ein nach Zusatz von viel Schwefelwasserstoffwasser zu einer verdünnten Arsensäurelösung. Wird die Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, so geht sie in der Form einer hellcitronengelben Milch vollkommen durch das Filter hindurch und nach Auswaschen mit Wasser bleibt auf dem Filter nichts zurück. Der Niederschlag, in grösserer Menge dargestellt, hat die Farbe und hauptsächlich auch die Zusammensetzung des Arsenpentasulfids (s. unten) und Alles führt zu der Annahme, dass unter den genannten Umständen, besonders bei niedriger Temperatur, eine neue colloidale Modification des Arsenpentasulfids entsteht. In der hellgrünlichgelben Milch zeigt sich bei gewisser Verdünnung auch nach mehrtägigem Stehen bei 2—4° C. nicht der geringste Unterschied zwischen Flüssigkeit und Niederschlag; bei etwa 20° aber findet die Absonderung des noch immer unfiltrirbaren Niederschlages aus der trüben Flüssigkeit etwas weniger langsam statt.

Durch Zusatz einer Säure oder auch einer Salzlösung wird der Niederschlag bald flockig und besonders bei etwas höherer Temperatur (z. B. 20° C.) und nach längerem Stehen in Wasser unlöslich, so dass er sich dann sowohl filtriren, als auch mit Wasser auswaschen lässt. Dies entspricht einem Übergange der colloidalen Form in die gewöhnliche.

Über die Producte anhaltender Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen reiner Arsensäure geben die folgenden Versuche Bescheid.

Versuch VI. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* (entsprechend 0·5 Grm. As_2O_3) wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 16—18° C. mit einem raschen Strome von Schwefelwasserstoff behandelt. Neben den oben ausführlich beschriebenen Erscheinungen bemerkt man nach mehreren Stunden, dass die Farbe des Niederschlages aus Citronengelb in Orangegelb verwandelt wird, woraus man schon auf theilweise Bildung von Arsentrisulfid schliessen kann.

Nach 48 Stunden wurde das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrochen und, um den gebildeten Niederschlag filtriren, sammeln und wägen zu können, mit 10 CC. Salzsäure und einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in Wasser versetzt. Nach kurzem Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag vollkommen ab.

Da der Niederschlag viel freien Schwefel enthält, so muss er nach üblichem Auswaschen mit Wasser und Alkohol längere Zeit und wiederholt mit reinem Schwefelkohlenstoff behandelt werden, was am besten in der Weise geschieht, dass man die Trichterröhre unten verstopft und Schwefelkohlenstoff aufs Filter giesst. Die Extraction des freien Schwefels ist erst dann als vollkommen anzusehen, wenn der Schwefelkohlenstoff sechs- bis achtmal, und zwar im Ganzen gegen eine halbe Stunde eingewirkt hatte.[1]

---

[1] Um die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf Gemenge von Arsensulfiden mit (durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs entstandenem) Schwefel und die Löslichkeit des letzteren in Schwefelkohlenstoff zu studiren, wurden folgende zwei Versuche angestellt:

Versuch VII. Eine salzsaure Lösung von Kaliumarseniat, entsprechend 0·15 Grm. As_2O_5, wurde bei Gegenwart von 1 Grm. $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ auf 60° erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das entstehende Eisenchlorür hatte auf die Arsensäure keine reducirende Wirkung ausgeübt. Der Niederschlag von Arsenpentasulfid + Schwefel wurde nur flüchtig viermal mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nach erstem Trocknen wog er 0·2604 Grm. statt 0·2350 Grm. und nach nochmaligem wiederholten Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff 0·2548 Grm., so dass von den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenchlorid entstandenen 0·0591 Grm. Schwefel nach erster Behandlung 0·0254 Grm, nach zweiter Behandlung 0·0198 Grm. wahrscheinlich grösstentheils als unlöslicher Schwefel, der sich unter diesen Umständen nach Selmi (Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl., 1. Bd., 2. Abth., S. 166) bilden soll, beim Niederschlage zurückblieben.

Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·7606 Grm.

Aus dem Filtrate wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° C. und dann zum Erkalten noch 0·0010 Grm. Arsenpentasulfid erhalten, woraus man sieht, dass die Fällung bis auf 0·13% vollständig war.

Das Gesammtgewicht des Niederschlages betrug 0·7616 Grm. (*A*). Reines Pentasulfid (aus 0·5 Grm. As_2O_3) würde 0·78358 Grm. (*B*), reines Trisulfid dagegen nur 0·62165 Grm. (*C*) wägen. Der Niederschlag ist daher offenbar ein Gemenge von viel Arsenpentasulfid mit wenig Arsentrisulfid und das gegenseitige Verhältniss beider lässt sich leicht berechnen[1] zu:

Arsenpentasulfid...	86·43
Arsentrisulfid	13·57
	100·00

Versuch IX. Die Darstellung des Gemenges beider Sulfide wurde bei 4° C. wiederholt. Das gewaschene und getrocknete Sulfidgemenge wurde analysirt.

Versuch VIII. Eine Lösung von Arsensäure, entsprechend 0·5 Grm. arseniger Säure, wurde, wie beim Versuch X (s. unten) bei 80° durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Schwefelkohlenstoff nur viermal durchlaufen lassen. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·7792 Grm. statt 0·7618 Grm., welche beim Versuch X erhalten wurden, wenn der Schwefel aus dem Niederschlage vollkommen extrahirt wurde. Es blieben also 0·0174 Grm. Schwefel ungelöst zurück!

Bei den folgenden Versuchen wurde das Auslaugen sehr sorgfältig und unter Vermeidung von grellem Lichte ausgeführt.

[1] Die Procentmenge des Trisulfids ist $\frac{100(B-A)}{B-C}$, der Rest ist Pentasulfid.

Diese, sowie die auf der Schwefelbestimmung im Sulfid basirende Rechnungsmethode ist der einzig verlässliche Weg zu entscheiden, ob de Niederschlag das Trisulfid, Pentasulfid oder ein Gemenge beider ist, vorausgesetzt, dass der bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstehende Schwefel nicht die „unlösliche" Modification enthält. Die eingangs erwähnte Rose'sche Probe eignet sich dazu viel weniger oder gar nicht, weil selbst dann kein gelber Niederschlag von Silberarsenit entsteht, wenn das geprüfte Sulfidgemenge eine durch die Synthese nachweisbare geringe Menge von Arsentrisulfid enthält.

a) 0·3322 Grm. lieferten 1·212 Grm. $BaSO_4$ = 50·173% Schwefel,

b) 0·7675 Grm. lieferten 2·800 Grm. $BaSO_4$ = 50·176% Schwefel,

im Mittel 50·175% Schwefel.

Das Arsentrisulfid enthält 39·069%, das Pentasulfid 51·66% Schwefel. In dem Gemenge überwiegt demnach das Pentasulfid, und zwar ergibt sich die procentische Zusammensetzung[1] zu:

Arsenpentasulfid...	85·57
Arsentrisulfid	14·43
	100·00

Wie man sieht, führen die beiden eben erwähnten Rechnungsmethoden zu dem gleichen Resultate.

Versuch X. 50 CC. der Lösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt, bei 40° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Gas bis zum Erkalten der Flüssigkeit durch 12 Stunden eingeleitet. Um den Niederschlag filtriren zu können und die letzten, noch in Lösung enthaltenen Spuren von Arsen als Pentasulfid mitzufällen, wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 Grm. reinem Salmiak in 100 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff bei 40° behandelt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·7589 Grm. und seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid...	84·76
Arsentrisulfid	15·24
	100·00

Versuch XI. 50 CC. der Lösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 80° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach 5 Minuten entsteht eine schwache Trübung, welche bald beinahe rein weiss wird und nach 10 Minuten beginnt auf der Oberfläche der milchigen Flüssigkeit citronengelbes Pentasulfid sich auszuscheiden. Bald trübt sich die Flüssigkeit citronengelb

[1] Aus dem Verhältniss des im Gemenge enthaltenen Arsens zu der Menge des daraus darstellbaren Trisulfids und Pentasulfids.

und auf ihrer Oberfläche bildet sich eine orangerothe krystallinische Kruste von Trisulfid. Das Einleiten bei 80° C. dauerte 6 Stunden und wurde noch 24 Stunden bei 18° fortgesetzt. Nach Zusatz von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. gelöst, liess man den Niederschlag bei 60° absitzen und filtrirte etc. Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·7515 Grm. Das Filtrat wurde mit 25 CC. Salzsäure versetzt und bei 70° gefällt, wobei noch 0·0043 Grm. Arsenpentasulfid erhalten wurden. Man sieht daraus, dass selbst nach anhaltender Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Wärme auf Arsensäurelösungen die Fällung noch unvollständig ist, indem 0·56% des ganzen Sulfids in Lösung verblieben.

Das Gewicht des gesammten Niederschlages betrug 0·7618 Grm. und seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid...	86·56
Arsentrisulfid	13·44
	100·00

Aus den Versuchen VI, IX, X und XI sieht man, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Lösungen strich, war bei allen Versuchen annähernd gleich) auf Lösungen reiner Arsensäure zwischen 4—80° eine theilweise Reduction derselben zu arseniger Säure stattfindet und dass dann durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff neben Arsenpentasulfid auch Arsentrisulfid gefällt wird, dessen Menge zwischen 13·44 und 15·24% der gebildeten Sulfide variirt. Das sich bildende Quantum von Trisulfid scheint aber von der Temperatur unabhängig zu sein.

Dritte Versuchsreihe. Arsensäure bei Gegenwart von Salzen.

Versuch XII. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. Wasser vermischt und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstehende Niederschlag war dunkler orange als die vorigen (Versuche VI, IX—XI). Die Lösung wurde durch Erwärmen auf 70° C. geklärt und bis zum Erkalten mit H_2S behandelt. Der Niederschlag wog 0·7221 Grm. Aus dem Filtrate wurden nach Zusatz von 10 CC. Salzsäure durch Schwefelwasserstoff bei 70° noch 0·0271 Grm.

Pentasulfid erhalten. Die Fällung bei Gegenwart von Salmiak ist demnach weniger vollständig als bei reinen Arsensäurelösungen, indem 3·62% der Sulfide der Fällung entgingen. Aus dem Gesammtgewicht des erhaltenen Niederschlags = 0·7492 Grm. ergibt sich seine Zusammensetzung zu:

Arsenpentasulfid...	78·77
Arsentrisulfid	21·23
	100·00

Versuch XIII wurde genau wie XII ausgeführt, aber mit 0·5601 Grm. zu Arsensäure oxydirter arseniger Säure, und indem nur der nach 24 Stunden bei 4° C. gefällte Niederschlag gesammelt wurde. Sein Gewicht betrug 0·7625 Grm. Bei Annahme der obigen Zusammensetzung des Niederschlages ist die gefällte Menge gleich 90·85%, während 9·15% der Sulfide der Fällung entgingen.

Versuch XIV. 0·5601 Grm. As_2O_3, zu Arsensäure oxydirt und bei 8° C. gefällt, lieferten nach 24 Stunden 0·8085 Grm. gemengter Sulfide = 96·33% der ganzen Menge, während 3·67% in Lösung verblieben.

Versuch XV. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. Wasser vermischt und bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach einer Viertelstunde zeigt sich eine rein weisse Fällung von Schwefel, nach einer halben Stunde ein orangefarbiger Niederschlag. Von nun an entsteht derselbe so rasch, dass nach einer Stunde alles Fällbare gefällt ist, indem sich der flockige voluminöse Niederschlag rasch zu Boden setzt und die Flüssigkeit ganz klar wird. Nun wurde die Lösung mit fünf Tropfen Salzsäure versetzt und nach einer Viertelstunde mit 10 CC. derselben Säure, um alles Arsen auszufällen. Das Einleiten des Gases dauerte noch eine Stunde bei 70° C. und dann noch 12 Stunden bis zu völligem Erkalten. Das Gewicht des ganz besonders sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Niederschlages betrug 0·7018 Grm. Seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid...	49·50
Arsentrisulfid	50·50
	100·00

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Gegenwart von Salmiak die Reduction der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff viel weiter geht als bei reiner Arsensäure (es werden 56·25% des ganzen Arsens zu As_2S_3 umgewandelt), und dass dieselbe bei erhöhter Temperatur bedeutend zunimmt. Trotzdem ist aber die Fällung viel weniger vollständig als bei Anwendung reiner Säure.

Vierte Versuchsreihe. Arsensäure in salzsaurer Lösung.

Versuch XVI. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt, mit 20 CC. concentrirter Salzsäure versetzt, und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Da nach 24 Stunden in der Lösung noch einige Milligramm ungefällte Arsensäure anzunehmen waren (vergl. Vers. II und III), so wurde dieser Rest bei 70° gefällt, und nach zweitägigem Stehenlassen filtrirt. Die Farbe des Niederschlages war citrongelb und in jeder Beziehung identisch mit der des Pentasulfids. Sein Gewicht bei 107° betrug 0·7833 Grm., während sich für das Pentasulfid 0·7836 Grm. berechnet. Aus dieser partiellen Synthese ergibt sich wiederum die Zusammensetzung des Arsenpentasulfids wie folgt:

	Berechnet	Gefunden
Arsen.....	48·34	48·36
Schwefel	51·66	51·64
	100·00	100·00

Versuch XVII. Arsensäure, entstanden durch Oxydation von 0·6970 Grm. As_2O_3 wurde in Wasser gelöst, mit 10 Grm. Ammoniumnitrat versetzt, mit Salzsäure stark angesäuert und bei 75° gefällt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 1·0905 Grm. und derselbe ist wiederum Pentasulfid, dessen Menge 1·0923 Grm. betragen soll.

Versuch XVIII. Eine Auflösung von Arsensäure wurde mit Ammoniumnitrat und Salzsäure versetzt und bei 10° C. gefällt. Die Analyse des nach 12 Stunden gebildeten und bei 107° C. getrockneten Niederschlages ergab:

a) 0·2745 Grm. Sulfid lieferten 1·0305 Grm. $BaSO_4$.

b) 0·4 Grm. Sulfid lieferten 1·4975 Grm. $BaSO_4$.

Die Darstellung wurde bei 4° C. wiederholt.

c) 0·505 Grm. Sulfid lieferten 1·901 Grm. $BaSO_4$.

Daraus ergibt sich, dass der Niederschlag Arsenpentasulfid ist.

	Berechnet	Gefunden: *a*	*b*	*c*
Arsen	48·34	—	—	—
Schwefel	51·66	51·62	51·48	51·76
	100·00			

Versuch XIX. Die Bereitung des Sulfids geschah bei 10° C. nach Zusatz von Ammoniumnitrat und nur einer kleinen Menge Salzsäure. Die Analyse ergab:

0·4757 Grm. Sulfid lieferten 1·765 Grm. $BaSO_4$. Dies entspricht 51·02% Schwefel. Aus dieser Zahl ergibt sich, dass der Niederschlag kein reines Pentasulfid war, sondern ein Gemenge mit Trisulfid, von folgender Zusammensetzung:

Arsenpentasulfid	93·66
Arsentrisulfid	6·34
	100·00

Bei allen bis jetzt angeführten und in verschiedener Weise variirten Versuchen wurde, um in Bezug auf die beim Vorgange der Fällung in der Flüssigkeit vorhandene Menge von Schwefelwasserstoff, vergleichbare Resultate zu erreichen, die Menge des Gases möglichst gleich erhalten, indem man die Zahl der durch die Flüssigkeit streichenden Gasblasen ungefähr auf 300 per Minute regulirte.

Um aber zu erfahren, wie sich eine Arsensäurelösung, welche bei Anwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff reines Arsenpentasulfid liefert, verhält, wenn die Menge des dieselbe in der gleichen Zeit passirenden Gases viel kleiner wird, wurde der folgende Versuch angestellt.

Versuch XX. 100 CC. der Lösung *A* (welche zu den Versuchen I bis IV diente und 0·3 Grm. Arsentrioxyd als arsensaures Salz in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von viel KCl enthielt) wurden mit 50 CC. Wasser versetzt und auf 70° erwärmt. In die Lösung wurde ein so langsamer Strom von Schwefel-

wasserstoff eingeleitet, als sich nur erreichen liess, nämlich 20—25 Gasblasen in der Minute.

Die nach 20 Minuten entstehende Trübung war nahezu weiss und nach 30 Minuten begannen auf der Oberfläche der Flüssigkeit orangrothe Krusten von Arsentrisulfid sich abzuscheiden. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit durch Bildung von feinvertheiltem Pentasulfid hellgelb. Nach 5 Stunden war die Fällung beendet, so dass der Gasstrom nunmehr durch 12 Stunden bis zum Erkalten eingeleitet, und dann filtrirt werden konnte. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·4413 Grm. Seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid	70·31
Arsentrisulfid	29·69
	100·00

Hieraus folgt, dass die stark salzsaure Lösung eines Arseniats, die sich sowohl durch schweflige Säure als auch durch Schwefelwasserstoff als viel schwerer reducirbar erwies, denn eine Lösung reiner Arsensäure, durch das letztere Gas in der Wärme bedeutend weiter reducirt wird, wenn dasselbe in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Aus der Analogie kann man ferner in Bezug auf die zweite und dritte Versuchsreihe schliessen, dass auch bei Anwendung einer reinen oder nur Salmiak enthaltenden Lösung von Arsensäure die gesagte Reduction in der Wärme desto weiter gehen wird, je langsamer das Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömt.

Es folgt ferner aus der ganzen vierten Versuchsreihe, dass die Arsensäure nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Salzsäure, oder auch von Salzsäure und einem Ammoniumsalz ihre Reducirbarkeit durch Schwefelwasserstoff, wenn derselbe im Überschuss vorhanden ist, verliert und sich gegen dieses Reagens in derselben Weise verhält, wie die stark salzsaure Lösung von Kaliumarseniat. Ist jedoch die Menge von Salzsäure gering im Verhältnisse zum anwesenden Ammoniumsalz, so wird schon etwas Arsensäure reducirt und dem Pentasulfid etwas Trisulfid beigemischt. Ohne alle Salzsäure treten dann die unter Vers. XII—XIV beschriebenen Erscheinungen ein.

Die gesammten in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche führen zu dem folgenden Ergebniss:

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Arsensäure oder saure Lösungen arsensaurer Salze wird, unter sonst gleichen Umständen:

1. desto mehr Arsenpentasulfid gebildet:

a) je grösser die Menge anwesender Salzsäure,

b) je grösser die Menge von Schwefelwasserstoff,

c) je niedriger die Temperatur;

2. desto mehr Arsentrisulfid (neben feinem Schwefel) gebildet:

a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure,

b) je geringer die Menge von Schwefelwasserstoff,

c) je höher die Temperatur (zwischen 0°—100 etwa).

3. Freie Arsensäure, besonders bei Gegenwart von Salmiak, wird leichter reducirt als saure Lösung eines Arseniats.

4. Das zweite Extrem, d. h. vollständige Bildung von Trisulfid wird sich weniger leicht, wenn überhaupt, erreichen lassen im Vergleich zum ersten Extrem, d. h. Bildung von Pentasulfid. Vielleicht ist die relative Bildungsfähigkeit beider Sulfide durch eine asymptotische Curve darstellbar, doch entzieht sich vor der Hand der Hauptfactor, die Schwefelwasserstoffmenge, der mathematischen Behandlung.

Kritik älterer Angaben.

Die Angabe von Berzelius, dass aus wässerigen Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff das Arsenpentasulfid gefällt wird, ist nur in qualitiver Hinsicht, d. h. nur insofern richtig, als die Reaction der Hauptsache nach in diesem Sinne verläuft, wenn keine fremde Substanz zugegen ist. Sie ist vollkommen richtig, wenn salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen (bei Überschuss von Schwefelwasserstoff) in Betracht gezogen werden.

Die Angabe von Wackenroder und von H. Ludwig ist nur in Bezug auf die zwischen Arsensäure und Schwefelwasserstoff verlaufende Nebenreaction richtig. Beide Forscher haben, wie bemerkt, die Reaction nur qualitativ verfolgt, und Beide haben übersehen, dass dasjenige, was sie für „blassgelben“

(Wackenroder), „hellgelben“ oder „hellgräulich-gelben“ (H. Ludwig) Schwefel hielten, nichts Anderes als Arsenpentasulfid ist. Bei Gegenwart von Salzsäure tritt, wie gesagt, die erwähnte Nebenreaction entweder noch mehr in den Hintergrund oder tritt überhaupt nicht ein.

Die Beobachtung von H. Rose, dass bei kurzer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von Arsensäure die letztere theilweise zu arseniger Säure reducirt wird, ist richtig. Rose übersieht nur, dass sein milchig sich ausscheidender, schwer filtrirbarer Schwefel (von dem er übrigens sagt, dass ihm stets etwas Schwefelarsen beigemengt ist) der Hauptsache nach aus (colloidalem) Arsenpentasulfid besteht. Wir haben den oben beschriebenen Versuch Rose's mehreremal (ebenfalls nur qualitativ) wiederholt, wobei wir die Bedingungen desselben (Concentration, Dauer der Einwirkung, Temperatur) wechselten, aber erhielten immer das Trisulfid mit Pentasulfid gemischt. Auch Rose gibt keinen weder qualitativen noch quantitativen Beweis, dass der von ihm erhaltene Niederschlag das reine Trisulfid ist, und der Schluss, dass das Arsenpentasulfid und sogar auch das Antimonpentasulfid in isolirter Form nicht existiren können, ist entschieden unhaltbar.

Was folgt nun aus Bunsen's und unseren eigenen Versuchen mit Rücksicht auf das Verhalten von Arsensäurelösungen gegen Schwefelwasserstoff vom Standpunkte der analytischen Chemie?

Da bei der qualitativen Probe, wie sie von Praktikanten regelmässig ausgeführt wird, stets stark mit Salzsäure angesäuerte Lösungen von Arsensäure oder von arsensauren Salzen mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so sollte darüber in den Lehrbüchern der analytischen Chemie ungefähr wie folgt berichtet werden:

„Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff im raschen Strome auf Arsensäure bildet sich nur langsam Arsenpentasulfid, aber vollständig, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält und erwärmt wird:

$$2\,H_3AsO_4 + 5\,H_2S = As_2 + S_5\,8\,H_2O.$$

In Lösungen freier Säure, oder, bei langsamem Einleiten des Gases in saure Lösungen der Arseniate, verläuft neben dieser Hauptreaction noch die folgende Nebenreaction in zwei Phasen:

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O$.

b) $2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O$."

Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure als Sulfid eignet sich nur die Überführung in das Pentasulfid, und zwar indem man streng nach Bunsen arbeitet, oder, wenn freie Arsensäure vorliegen sollte, die Lösung nach Zusatz von viel Salzsäure durch viel Schwefelwasserstoff in der Wärme fällt.

Warum bei der in der vorliegenden Abhandlung studirten Reaction in der einen Reihe von Fällen nur Arsenpentasulfid, in der anderen Reihe aber (durch Reduction) neben diesem noch das Arsentrisulfid, und zwar zuweilen in überwiegender Menge sich bildet, dafür sind wir nicht im Stande eine Erklärung zu geben, so dass die Frage vorläufig ein interessantes Problem der chemischen Dynamik bleibt. Vielleicht spielt hier der moleculare Zustand, in welchem sich die Arsensäure in den verschiedenen Fällen befindet, eine gewisse Rolle.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. Band. IV. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXIII. SITZUNG VOM 3. NOVEMBER 1887.

Der Secretär legt das erschienene I. Heft (Juni 1887) der II. Abtheilung (XCVI. Bd.) der Sitzungsberichte vor.

Herr Geheimrath Prof. Dr. Heinrich Ernst Beyrich in Berlin dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Die Direction des *Ufficio Centrale di Meteorologia* in Rom dankt für den von der Akademie bewilligten Schriftentausch.

Die Gelehrte estnische Gesellschaft bei der kaiserlichen Universität zu Dorpat ladet zur Theilnahme an der am 18. (30.) Jänner 1888 zu begehenden fünfzigjährigen Gedenkfeier dieser Gesellschaft ein.

Das w. M. Herr Regierungsrath E. Mach übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Prag ausgeführte Arbeit von den Herren Dr. O. Tumlirz und A. Krug, betitelt: „Die Leuchtkraft und der Widerstand eines galvanisch glühenden Platindrahtes".

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der Wiener Universität, übersendet eine Abhandlung: „Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt". I.

Herr Dr. Ad. Schmidt in Gotha übersendet eine Abhandlung: „Über die 26tägige periodische Schwankung der erdmagnetischen Elemente".

Das w. M. Herr Hofrath L. Schmarda überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, unter dem Titel: „Die Anatomie der Phytopten".

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeit des Herrn Julius Miesler, betitelt: „Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente".

Das w. M. Herr Professor V. v. Lang überreicht eine Mittheilung von Herrn W. Marek, Inspector der k. k. Normal-Aichungs-Commission in Wien: „Einfluss der Versenkung von Maßstäben in eine Flüssigkeit auf die scheinbare Länge derselben".

Ferner überreicht Herr Prof. v. Lang eine Notiz über einen von Herrn Prof. Dr. J. Puluj in Prag für Vorlesungszwecke construirten „Vacuumfallapparat."

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Sternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die Bahn des Planeten (111) Ate". (III. Theil.)

Herr Gejza Bukowski in Wien überreicht einen vorläufigen Bericht über die geologische Aufnahme der Insel Rhodus.

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Arbeit: „Über einen Fundamentalsatz der algebraischen Gleichungen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

D'Engelhardt, B., Observations astronomiques faites par B. D'Engelhardt dans son Observatoire à Dresde. Ière Partie (avec 4 planches). Dresden, 1886; 4°.

Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente.

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

Durch die Anwendung von Quecksilber-Tropfelektroden sind wir im Stande, die elektromotorischen Kräfte beliebiger, aus mehreren Flüssigkeiten bestehenden Elemente zu zerlegen und den Sitz der verschiedenen Potentialdifferenzen zu bestimmen. Die durch Messung mit den Tropfelektroden gewonnenen Resultate können wir dann dadurch auf ihre Richtigkeit prüfen, dass wir die Summe aller der gemessenen Potentialdifferenzen mit der gesammten elektromotorischen Kraft des untersuchten Elementes vergleichen. In dieser Weise hat zuerst Herr Dr. J. Moser (Wien, Anzeiger 1887, XIX, Monatshefte für Chemie, VIII. Bd., VIII. Heft, 1887) Messungen am Daniell'schen und Latimer-Clark-Element vorgenommen. Eine weitere Anzahl in der Praxis gebräuchlicher Elemente bildeten den Gegenstand meiner Untersuchung. Gemessen wurden die Potentialdifferenzen am Kreiscompensator des Universalgalvanometers von Siemens und Halske und mit einem sehr constanten Normal-Daniell verglichen. Diese Art der Messung gewährt grössere Sicherheit und Genauigkeit als die mittelst des Quadranten-Elektrometers.

1. Daniell-Element.

Ich wiederholte die Beobachtung am Daniell-Elemente mit neuer Quecksilbertropfelektrode und fand dieselben Werthe wie Herr Dr. J. Moser. Die Gesammtkraft des untersuchten Daniell-Elementes betrug 1·06 Volt, ebenso viel wie die elektromotorische Kraft meines Normal-Daniell. Die Kraft betrug zwischen

$$Zn \mid ZnSO_4 \qquad 1 \cdot 06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \quad 1{\cdot}28 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Cu \mid Cu\,SO_4 \quad 0{\cdot}22 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit.

Die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Kupfersulfat subtrahirt sich somit von der Summe der beiden anderen Kräfte, und wir erhalten wieder 1·06 Volt, was mit der anfangs gemessenen elektromotorischen Kraft des Elementes stimmt.

2. Grove-Element.

Es wurde ein solches Element nach dem Schema

$$Zn \mid H_2\,SO_4 \mid HNO_3 \mid Pt$$

mit verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure aus drei Gläsern und zwei Hebern gebildet. Die ganze elektromotorische Kraft des so gebildeten Elementes fand ich gleich 1·62 Volt.

Die Potentialdifferenz ergab sich zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \quad 1{\cdot}42 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Pt \mid HNO_3 \quad 0{\cdot}20 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Metall.

Hier addiren sich alle drei Potentialdifferenzen und geben die ursprünglich bestimmte elektromotorische Kraft zur Summe. Concentrirte Salpetersäure habe ich vorläufig nicht angewendet, weil ich bis jetzt noch keine Vorrichtung besitze, um das bereits abgetropfte Quecksilber vor dem Angriff der concentrirten Salpetersäure zu schützen.

3. Bunsen-Element.

a) Mit Salpetersäure.

Auch hier verwendete ich aus dem eben angeführten Grunde keine concentrirte, sondern verdünnte Salpetersäure. Die elektromotorische Kraft meines, ähnlich dem Grove'schen zusammengestellten Elements war 1·77 Volt,

die Kraft zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \quad 1{\cdot}40 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C \mid HNO_3 \quad 0{\cdot}38 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Metall.

Hier addiren sich wiederum sämmtliche Potentialdifferenzen und geben bis auf einen Fehler von 0·01 Volt die anfängliche elektromotorische Kraft des Elementes.

b) Mit Chromsäure.

Bei dieser Abänderung des eigentlichen Elementes stand die Kohle in einem Gefässe, das eine Lösung von doppeltchromsaurem Natron und Schwefelsäure enthielt.

Elektromotorische Kraft = 2·18 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid H_2CrO_4 \quad 1{\cdot}56 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C \mid H_2CrO_4 \mid \quad 0{\cdot}62 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zur Kohle.

Die Summe ist gleich der anfangs beobachteten Kraft.

4. Grenet-Element.

(Flaschen-Element, Tauch-Element genannt.)

Bei diesem Elemente befanden sich ein Kohlenstab und ein Zinkstab in einem einzigen Glase, in dem wieder eine Lösung von doppeltchromsaurem Natron mit Schwefelsäure war.

Das Element gab 2·02 Volt.

Die Kraft war zwischen

$$Zn \mid H_2CrO_4 \quad 1{\cdot}42 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C \mid H_2CrO_4 \quad 0{\cdot}61 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zur Kohle.

Beide Kräfte summiren sich und geben bis auf eine Differenz von 0·01 die anfängliche Kraft.

5. Smee-Element.

Hier fand ich, dass der eine der Summanden, die Potentialdifferenz zwischen Platin und der verdünnten Schwefelsäure verschwindet.

Das Element hatte eine elektromotorische Kraft von 1·06 Volt. Die Potentialdifferenz war zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$
$$Pt \mid H_2SO_4 \quad 0$$

Somit dient die gasfreie Platinelektrode, welche also in die Thätigkeit des Elementes activ nicht eingreift, bloss als ableitende Elektrode für das Potential der Schwefelsäure.

6. Lalande-Element.

Dieses Element, aus einem Glase mit Ätzkali gebildet, in das ein Zinkstab und ein kleines Gläschen tauchten, in dem sich ein Kupferblech, umgeben von Kupferoxyd, befand, gab eine elektromotorische Kraft von 1·17 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid KOH \quad 1{\cdot}35 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Cu, CuO \mid KOH \quad 0{\cdot}18$$

vom Kupfer, beziehungsweise Kupferoxyd zur Flüssigkeit.

Demnach subtrahirt sich die Kraft zwischen Kupferoxyd und Ätzkali von der Potentialdifferenz zwischen Zink und Ätzkali, wodurch wir die anfänglich beobachtete Kraft 1·17 Volt erhalten.

7. Leclanché-Element.

Es wurde nach dem Schema

$$Zn \mid NH_4Cl \mid C, MnO_2$$

mittelst eines Glases gebildet, das Chlorammonium in gesättigter Lösung enthielt. In das Glas tauchten ein Zinkstab und ein kleines Gläschen mit gekörntem Pyrolusit (MnO_2), vermengt mit Kohle; ein Kohlenstab bildete die ableitende Elektrode. Das so

zusammengestellte Leclanché-Element besass eine elektromotorische Kraft von 1·68 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid NH_4Cl \quad 1{\cdot}03 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C, MnO_2 \mid NH_4Cl \quad 0{\cdot}65 \text{ Volt}$$

vom Chlorammonium zur Kohle und zum Pyrolusit.

Die Summe der sich addirenden Kräfte ist gleich 1·68 Volt, der ursprünglich beobachteten Kraft des Elementes.

Hieran schliesse ich der Anschaulichkeit halber eine Zusammenstellung aller bereits bestimmten und in ihre Summanden zerlegten Elemente.

Daniell-Element (Moser).

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

$$\rightarrow \quad \rightarrow \quad \leftarrow$$

In Volt: 1·06 0·22 0·22 Ganze Kraft = 1·06.

Latimer-Clark-Element (Moser).

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid HgSO_4 \mid Hg$$

$$\rightarrow \quad \longrightarrow$$

In Volt: 1·06 0·37 Ganze Kraft = 1·43.

Grove-Element.

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid Pt$$

$$\rightarrow \quad \rightarrow \quad \rightarrow$$

In Volt: 1·06 0·36 0·20 Ganze Kraft = 1·62.

Bunsen-Element (mit Salpetersäure).

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid C$$

$$\rightarrow \quad \rightarrow \quad \rightarrow$$

In Volt: 1·06 0·34 0·38 Ganze Kraft = 1·78.

Bunsen-Element (mit Chromsäure).

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid H_2CrO_4 \mid C$$

$$\rightarrow \quad \rightarrow \quad \rightarrow$$

In Volt: 1·06 0·50 0·62 Ganze Kraft = 2·18.

Grenet-Element.

$$Zn \mid H_2CrO_4 \mid C$$

$$\rightarrow \quad \rightarrow$$

In Volt: 1·42 0·61 Ganze Kraft = 2·02.

Smee-Element.

$Zn \mid H_2SO_4 \mid Pt$

$\rightarrow$

In Volt: 1·06 0 Ganze Kraft = 1·06

Lalande-Element.

$Zn \mid KOH \mid Cu, CuO$

$\rightarrow \quad \leftarrow$

In Volt: 1·35 0·18 Ganze Kraft = 1·17

Leclanché-Element.

$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2, C$

$\rightarrow \quad \rightarrow$

In Volt: 1·03 0·65 Ganze Kraft = 1·68.

Die Messungen der die einzelnen Summanden einer galvanischen Kette darstellenden Potentialdifferenzen gewähren einen Einblick in die innere Thätigkeit der Elemente. Jene Ketten, bei denen die Potentialdifferenz zwischen der positiven Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit sich zu den übrigen Potentialdifferenzen in der Kette addirt, sind die stärksten, so das Latimer-Clark-, Bunsen-, Grove- und Leclanché-Element. Bei einem der untersuchten Elemente, dem Smee-Element, war zwischen der positiven Elektrode und der Flüssigkeit keine Differenz. Endlich bei der dritten Gruppe von Elementen, dem Daniell- und Lalande-Elemente, subtrahirte sich die Potentialdifferenz zwischen der positiven Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit von den übrigen Potentialdifferenzen.

Die Messungen fortsetzend, werde ich seinerzeit die Ehre haben, über andere praktisch und theoretisch interessante Elemente der Akademie zu berichten.

Über die 26tägige periodische Schwankung der erdmagnetischen Elemente.

Von Dr. **Ad. Schmidt**,
Gymnasiallehrer in Gotha.

Nach den umfangreichen Untersuchungen von Broun, Hornstein, Liznar und Müller muss die Existenz einer annähernd 26tägigen, wahrscheinlich durch die Rotation der Sonne bedingten Periodicität in den erdmagnetischen Erscheinungen als vollkommen erwiesen gelten. Indessen, wenn auch die gewonnenen Resultate hinreichen, dies festzustellen, so genügen sie noch keineswegs zu einer sicheren Bestimmung der genauen Länge der Periode. In den Publicationen der Herren Müller und Liznar[1] sind die einzelnen für diese Grösse bis jetzt ermittelten Werthe zusammengestellt. Ersterer findet als durchschnittlichen Betrag derselben $25 \cdot 84^d$, während letzterer unter Hinzuziehung neuer von ihm berechneter Werthe das Mittel $25 \cdot 97^d$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0 \cdot 04^d$ ableitet. Dieser letzten Angabe zufolge ist es ebenso wahrscheinlich, dass der wirkliche Fehler grösser, wie, dass er kleiner als $0 \cdot 04^d$ ist. Das gewonnene Resultat kann daher nur als auf etwa $0 \cdot 1^d$ sicher betrachtet werden. Dabei ist noch zu bedenken, dass jener wahrscheinliche Fehler im vorliegenden Falle kaum eine andere als die rein rechnerische Bedeutung beanspruchen kann, eine Anschauung von dem Grade der Übereinstimmung der benutzten achtzehn Einzelresultate zu geben. Zur Begründung eines Wahrscheinlichkeitsschlusses hinsichtlich des gesuchten wahren Werthes ist die Zahl dieser Einzelresultate mit Rücksicht auf die

[1] Hinsichtlich der Literatur verweise ich auf H. Liznar's zweite Abhandlung: Über die 26tägige Periode der täglichen Schwankung der erdmagnetischen Elemente. Diese Sitzungsber. XCIV. Bd., S. 834 (1886).

beträchtliche Unsicherheit derselben noch viel zu gering. (Die beiden grössten bis jetzt gefundenen Werthe sind $26\cdot69^d$ und $26\cdot39^d$, die beiden kleinsten $25\cdot47^d$ und $25\cdot64^d$.)

Der von Hrn. Liznar gefundene Mittelwerth dürfte übrigens eher zu hoch als zu niedrig sein. Gerade die beiden zuverlässigsten, weil auf die längsten Beobachtungsreihen gestützten Einzelresultate bleiben dahinter zurück. Broun's Bearbeitung 5jähriger Greenwicher Messungen ergab $25\cdot86^d$ und Herrn Liznar's Berechnung 7jähriger Beobachtungen aller drei Elemente in Pawlowsk lieferte beziehungsweise $25\cdot89^d$, $26\cdot03^d$, $25\cdot64^d$, im Durchschnitt $25\cdot85^d$. Ertheilt man den bis jetzt vorliegenden Werthen Gewichte, die dem zeitlichen Umfange des denselben zu Grunde liegenden Beobachtungsmaterials proportional sind, (während Herr Müller und Herr Liznar allen, selbst den nur auf einjährigen Daten beruhenden, gleiches Gewicht gaben), so findet man $25\cdot92^d$ als wahrscheinlichsten Werth der Periodendauer.

Zur weiteren Verschärfung dieses Werthes ist die bisher ausschliesslich angewandte Hornstein'sche Methode wenig geeignet, so wichtig und vielleicht unersetzlich dieselbe auch war, als es sich darum handelte, in einem umfangreichen, durch grosse Unregelmässigkeiten entstellten Zahlenmaterial eine periodische Schwankung überhaupt erst nachzuweisen und ihre ungefähre Dauer aufzufinden. Wenn z. B. aus 7jährigen Declinationsbeobachtungen in Pawlowsk bei der Zusammenfassung in Gruppen von $T = 24, 25, 26, 27, 28$ Tagen periodische Ausdrücke mit den Amplituden

$$0\cdot4404' \quad 0\cdot9627' \quad 0\cdot5491' \quad 0\cdot9892' \quad 0\cdot3100'$$

ermittelt werden, und wenn dann gefunden wird, dass die vorstehende Zahlenreihe ein auf $T = 25\cdot89$ fallendes Maximum im Betrage von $0\cdot67'$ besitzt, so erscheinen diese Zahlen als das Resultat einer so weit gehenden Ausgleichung, dass sie, isolirt betrachtet, nahezu bedeutungslos genannt werden müssten. Erst der Umstand, dass sich bei allen ähnlichen Berechnungen ein in die Nähe von $T = 26$ fallendes (und häufig auch besser ausgeprägtes) Maximum errechnen lässt, beweist, dass ein solches thatsächlich existirt und berechtigt zu der Annahme, dass die

grossen Unregelmässigkeiten, welche den Resultaten anhaften, allein eine Folge der in den Beobachtungsdaten enthaltenen regellosen Störungen sind. Wie gross aber der Einfluss derselben ist, lässt sich nicht absehen. Nur die Unterschiede der einzelnen für T gefundenen Resultate geben einen Anhalt für eine ungefähre Schätzung. Nach diesen zu urtheilen kann nun, wie schon bemerkt wurde, T bis jetzt als auf Zehnteltage bekannt angesehen werden. Um mit einiger Sicherheit den Werth von T bis auf $0{,}01^d$ genau zu ermitteln, müsste man also ein sehr viel grösseres Beobachtungsmaterial verarbeiten, als bisher geschehen ist. Und selbst dann wäre die Möglichkeit eines einseitig wirkenden Fehlers nicht ausgeschlossen.

Nun gibt es aber eine einfachere und schneller zu scharfen Resultaten führende Methode, die Dauer einer periodischen Erscheinung zu ermitteln. Diese Methode, die der Astronom benützt, um die Umlaufszeiten der Himmelskörper immer genauer zu bestimmen, die der Physiker anwendet, um die Schwingungsdauer eines pendelnden Körpers mit grösster Schärfe zu ermitteln, besteht darin, dass man das Zeitintervall zwischen zwei möglichst weit auseinander liegenden Augenblicken gleicher Phase durch die Anzahl der auf dasselbe entfallenden Perioden dividirt. Bei dem vorliegenden Problem konnte diese einfachste und nächstliegende Methode nicht von Anfang an verwendet werden, weil die einzelnen Perioden der geringen Amplitude der Oscillation halber nicht zu erkennen sind, so dass weder die Zeitpunkte gleicher Phase festgestellt, noch die während eines bestimmten Zeitraumes verfliessenden Perioden gezählt werden können. Nachdem aber erst einmal durch Hornstein's sinnreiche Methode ein schon ziemlich genauer Näherungswerth von T gefunden worden ist, besteht jene Schwierigkeit nicht mehr. Man ist jetzt im Stande, durch Zusammenfassung mehrerer Perioden die in jeder einzelnen von ihnen nicht erkennbare Schwankung mit hinreichender Sicherheit zum Ausdruck zu bringen, und man kann die Anzahl der einen längeren Zeitraum erfüllenden Perioden in ähnlicher Weise ermitteln, wie man dies, ohne die einzelnen Schwingungen zu zählen, beispielsweise bei der Messung der Oscillationsdauer eines Magneten thut.

Man könnte es unternehmen, die in den Arbeiten der eingangs genannten Forscher veröffentlichten Resultate mit Hilfe der soeben angedeuteten Methode weiter zu verwerthen. Zwar finden sich die Zeitpunkte bestimmter Phasen (etwa des Maximums oder Minimums) nirgends berechnet vor, sie lassen sich aber aus den angegebenen trigonometrischen Entwicklungen der Schwankung nachträglich herleiten. Bei der gänzlichen Unkenntniss indessen, in der wir uns über die Ursachen und den gesetzmässigen Verlauf der Erscheinung noch befinden, wäre es durchaus ungerechtfertigt, von vorneherein anzunehmen, dass das Maximum oder Minimum an allen Orten und bei den verschiedenen bis jetzt der Untersuchung unterworfenen Grössen gleichzeitig eintrete.[1] Ohne dass eine spätere Verwerthung des bereits verarbeiteten Materials ausgeschlossen wäre, erscheint es also zunächst nöthig, nur solche Beobachtungen zu benutzen, die an einem Orte längere Zeit hindurch angestellt worden sind. Ich habe die in Batavia gemachten Declinationsbeobachtungen verwendet.[2] Allerdings sind dieselben für den vorliegenden Zweck nicht günstig; einmal, weil die Amplitude der Schwankung noch bedeutend geringer als in unseren Breiten ist, dann auch, weil die Beobachtungen mehrere beträchtliche Unterbrechungen erlitten haben. Wenn ich mich trotzdem zur Wahl von Batavia entschloss, so geschah es hauptsächlich deshalb, weil ich es für wünschenswerth hielt, auch einmal eine äquatoreale Station in der vorliegenden Frage zu berücksichtigen.

Der Berechnung habe ich einerseits die um 0^h, anderseits die um 12^h mittlerer Batavia-Zeit beobachteten Werthe der De-

[1] Die Ergebnisse der neuesten Abhandlung des Herrn Liznar (Sitzungsber. Bd. XCV, S. 494), die ich leider erst kurz vor Vollendung meiner Arbeit kennen lernte, bestätigen allerdings die hier als unerwiesen behandelte Annahme. Soweit sich aus den mir nun vorliegenden Resultaten ein allgemeiner Schluss ziehen lässt, ist für alle Orte auf derselben Seite des (magnetischen?) Äquators die Phase der Schwankung stets dieselbe und auch für die verschiedenen Elemente nahe übereinstimmend; dagegen ist (bei der Declination) die Phase gerade die entgegengesetzte für Orte auf verschiedenen Seiten des Äquators. Hiernach fände eine vollkommene Analogie mit der täglichen Schwankung statt.

[2] Observations made at the magnetical and meteorological Observatory at Batavia, Vol. I, III, VI Supplement, VII. Batavia, 1871, 1878, 1886.

clination unterworfen. Herr Liznar spricht allerdings (l. c. p. 842) die Befürchtung aus, dass bei Benutzung absoluter Werthe der Elemente die Resultate durch die Fehler der absoluten Messungen entstellt werden könnten. Aber solche Fehler beeinflussen doch stets die Ablesungen einer grösseren Reihe von Tagen, und werden sich daher im Allgemeinen auf die Periode ziemlich gleichmässig vertheilen. — Überdies kann man durch Subtraction der für die Stunden extremer Stände gefundenen, in der Form $a_0 + a_1 \cos \omega t + b_1 \sin \omega t$ ausgedrückten Resultate nachträglich ohne Mühe die der täglichen Schwankung zugehörige Formel ermitteln. Erscheint also hienach die Benützung der auf absolute Werthe reducirten Ablesungen unbedenklich, so lässt sich andererseits ein gewichtiger, dafür sprechender Grund anführen. Es ist wohl möglich, dass die Beobachtungen zu verschiedenen Tagesstunden zwar natürlich gleich lange, aber in der Phase nicht übereinstimmende Perioden besitzen. Zu ermitteln, ob dies der Fall ist oder nicht, ist eine Aufgabe, vor deren Lösung eine Ergründung der Ursachen der Erscheinung nicht versucht werden kann. Daher ist es angemessen, die zu verschiedenen Stunden gemachten Ablesungen gesondert zu behandeln.

Benutzbar waren die während der folgenden Zeitabschnitte angestellten Beobachtungen:

Juli—Dec. 1867 und Juli 1868—Juni 1871; Jänner 1873—Juni 1875; Juli 1883—Dec. 1885.

In den Zwischenzeiten sind die Beobachtungen entweder überhaupt ausgefallen, oder sie enthalten zu zahlreiche Lücken, um für den vorliegenden Zweck verwendbar zu sein. Bis zum Jahre 1875 wurde an den Sonntagen nicht beobachtet; ich habe die fehlenden Zahlen einfach durch das Mittel der an den beiden benachbarten Tagen gewonnenen Werthe ersetzt. In ähnlicher Weise habe ich einige vereinzelte Lücken von einem oder zwei Tagen, an denen aus irgend einem Grunde keine Ablesung erhalten wurde, ausgefüllt. Eine die Resultate merklich entstellende Ungenauigkeit kann durch dieses nothgedrungen angewandte Verfahren wohl kaum entstehen, denn der Einfluss unregelmässiger Störungen wird im Allgemeinen durch dasselbe verringert, während die gesuchte, von Tag zu Tag regelmässig fortschreitende periodische Änderung mit genügender Genauigkeit

interpolirt werden kann. In den neueren, mit Hilfe von photographischen Registrirapparaten gewonnenen Resultaten fehlen die Sonntagsbeobachtungen natürlich nicht.

Die Bearbeitung der durch die Beobachtung gelieferten Zahlen erfolgte nun im Wesentlichen in der Weise, dass ich sie, und zwar für jeden der drei oben angedeuteten Zeitabschnitte gesondert, in Gruppen von je 26 aufeinanderfolgenden ordnete, die an gleicher Stelle stehenden zusammenfasste und die so erhaltenen Summen oder vielmehr die Abweichungen derselben von ihrem Mittelwerthe in der Form

$$a \cos \omega t + b \sin \omega t \qquad \omega = 2\pi : 26 \text{ bez. } 360° : 26$$

darstellte. Allerdings gehören die bei diesem Verfahren zusammengefassten Ablesungen, da die wahre Länge der Periode etwas von 26^d abweicht, nicht genau derselben Phase an. Da indessen die Verschiebung am Anfang und Ende des betrachteten Zeitabschnittes gegenüber der für den mittelsten Tag desselben geltenden Phase entgegengesetzt gleiche Werthe besitzt, so darf, wie man auch ohne eingehenden mathematischen Nachweis erkennt, die obige auf die angegebene Weise erhaltene Formel als für die Mitte des betreffenden Zeitraumes giltig angesehen werden. Für die Amplitude allerdings ergibt sich ein etwas zu geringer Werth;[1] indessen kommt ja bei der hier angewandten Methode die Grösse der Amplitude überhaupt nicht in Betracht. (Die Behauptung, dass das Verhältniss $a : b$ und damit die für einen bestimmten Augenblick ermittelte Phase keine Änderung erleidet, setzt, streng genommen, voraus, dass die Amplitude während der ganzen Zeit constant bleibt, was nicht wahrscheinlich ist. Bei der geringen Abweichung der wahren Periodenlänge von 26^d sind indessen während einer Zeit von 3 bis 4 Jahren die Phasenunterschiede der zusammengefassten Ablesungen noch so unbedeutend, dass selbst eine beträchtliche Änderung der Amplitude keinen ins Gewicht fallenden Fehler hervorrufen kann.)

[1] Beträgt die wahre Dauer der periodischen Schwankung $(26-\delta)^d$, so wird bei einer in der angegebenen Weise ausgeführten Zusammenfassung von $(n+1)$ Perioden die Amplitude um ungefähr $0{,}0073 n^2\delta^2$ ihres Betrages zu klein gefunden. Dieser einfache Ausdruck ist genügend genau, so lange $n\delta$ nicht grösser als 2 bis 3 Tage wird.

Übrigens habe ich noch eine kleine Verbesserung der Resultate zu erzielen gesucht, indem ich zunächst je 7 Perioden, die fast genau ein halbes Jahr erfüllen, zusammenfasste und bei der Addition der so erhaltenen halbjährlichen Summen diejenigen untereinanderstellte, welche um 181^d auseinanderliegende Ablesungen enthalten. Zu diesem Verfahren veranlasste mich hauptsächlich der Umstand, dass ich bei Beginn meiner Untersuchung nur den von Herrn Dr. Müller gefundenen Werth $T = 25{,}84$ kannte, welcher $7T = 180{,}88$ oder fast genau $7T = 181$ ergibt.

Die auf die beschriebene Art erhaltenen Summen sind in der nachfolgenden Tabelle I angegeben. Zum Verständniss derselben ist noch zu bemerken, dass die auf die Zeit von 1867 bis 1875 bezüglichen Zahlen Zehntelscalentheile, die anderen Zehntelminuten bedeuten. Es ist $1^{sc} = -0{,}718'$. In den folgenden Formeln sind alle Ablenkungen in Minuten angegeben, und zwar die östlichen mit positivem Vorzeichen.

Mit Rücksicht darauf, dass die drei angegebenen Zeitabschnitte bezüglich 49, 35, 35 Perioden umfassen und unter Beachtung des über die Bedeutung der Zahlen dieser Tabelle Gesagten ergeben sich für die gesuchte periodische Schwankung folgende Werthe:

1867—1871 $t = 0$ am 16. September 1869

0^h $\Delta = -0{\cdot}0299' \cos \omega t - 0{\cdot}0509' \sin \omega t$ $\tau_0 = 989{\cdot}0$

12^h $\Delta = -0{\cdot}0819' \cos \omega t + 0{\cdot}0306' \sin \omega t$ $\tau_0 = 989{\cdot}5$

1873—1875 $t = 0$ am 20. März 1874

0^h $\Delta = +0{\cdot}0142' \cos \omega t - 0{\cdot}0318' \sin \omega t$ $\tau_0 = 2635{\cdot}0$

12^h $\Delta = +0{\cdot}0150' \cos \omega t - 0{\cdot}1033' \sin \omega t$ $\tau_0 = 2635{\cdot}5$ II.

1883—1885 $t = 0$ am 15. September 1884

0^h $\Delta = -0{\cdot}0453' \cos \omega t + 0{\cdot}0202' \sin \omega t$ $\tau_0 = 6467{\cdot}0$

12^h $\Delta = -0{\cdot}0413' \cos \omega t - 0{\cdot}0649' \sin \omega t$ $\tau_0 = 6467{\cdot}5$

Wie weiter oben auseinandergesetzt wurde, dürfen die für Δ gefundenen Werthe als für die Mitte des betreffenden Zeitraumes giltig angesehen werden. Dementsprechend habe ich den ersten Tag der mittelsten Periode jedes Abschnittes als denjenigen, für welchen t den Werth 0 hat, bezeichnet und in der nachstehenden

Tag t	1867—71		1873—75		1883—85	
	0^h	12^h	0^h	12^h	0^h	12^h
0	49	— 54	— 59	—107	— 16	— 64
1	12	— 88	29	— 64	— 34	— 1
2	— 7	—228	48	— 37	28	19
3	38	46	40	93	14	— 32
4	104	— 19	46	78	— 7	— 24
5	15	116	— 58	73	— 11	— 54
6	34	157	— 20	14	1	— 82
7	0	133	27	69	36	14
8	60	— 28	— 20	84	1	67
9	6	— 59	29	37	8	— 14
10	— 5	—186	8	58	— 11	12
11	— 35	— 99	44	88	— 3	55
12	57	63	— 34	— 4	47	— 78
13	12	— 76	4	— 67	— 14	— 31
14	— 90	—108	39	—131	29	—111
15	— 16	—181	46	— 28	35	58
16	— 71	—176	28	2	16	74
17	— 39	— 18	22	5	41	37
18	— 25	17	—105	1	— 15	105
19	— 13	106	— 42	— 65	— 33	19
20	— 28	211	25	— 30	— 3	45
21	— 54	123	— 43	5	— 21	— 11
22	— 1	75	— 55	— 72	— 26	— 8
23	— 19	236	— 12	18	— 33	24
24	— 30	— 67	20	— 7	14	— 60
25	49	101	— 2	— 17	— 36	— 7

I.

Übersicht angegeben. Um mich von der unbequemen Datumsbezeichnung frei zu machen, nenne ich die in mittleren Sonnentagen ausgedrückte, vom 1. Jänner 1867 0^h mittl. Batavia-Zeit bis zu irgend einem Augenblicke verflossene Zeit τ. Mit τ_0 speciell bezeichne ich denjenigen Werth, welchen τ im Zeitpunkte $t = 0$ annimmt, so dass allgemein $\tau = \tau_0 + t$ ist.

An die für Δ gefundenen Werthe lässt sich nun noch eine Correction anbringen, auf die ich, da sie bisher unbeachtet geblieben ist, etwas näher eingehen will. Die in irgend einem Augenblicke beobachtete Stellung der Declinationsnadel kann als die Folge der Einwirkung mehrerer Einzelkräfte angesehen werden, die sich theils in gesetzmässiger Weise ändern, theils einen so unregelmässigen zeitlichen Verlauf nehmen, dass eine einfache Gesetzmässigkeit darin wenig wahrscheinlich, zum mindesten noch nicht nachgewiesen ist. Unter den ersteren hebe ich besonders die säculare Änderung, die jährliche und die tägliche, sowie die uns hier beschäftigende 26tägige Schwankung hervor. Was den in den Äusserungen der erdmagnetischen Kraft nachgewiesenen, vom Stande des Mondes abhängigen Bestandtheil betrifft, so darf derselbe seiner Geringfügigkeit halber ausser Acht bleiben.

Auch die tägliche Periode braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, wenn, wie es hier geschieht, lauter zur gleichen Tagesstunde erhaltene Ablesungen verglichen werden.

Die in irgend einem Augenblicke beobachtete Declination δ kann daher in der Form

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \ldots + \delta'$$

dargestellt werden.[1] Dabei bezeichnen δ_0 den Mittelwerth der Declination, $\delta_1\ \delta_2\ \delta_3 \ldots$ bekannte gesetzmässige Änderungen, δ' endlich unregelmässige oder wenigstens nach noch nicht bekannten Gesetzen verlaufende Schwankungen. Speciell soll δ_1

[1] Genau genommen, ist die einfache additive Verbindung aller dieser Bestandtheile nur angenähert richtig und auch dies nur, so lange die sie verursachenden Schwankungen der erdmagnetischen Kräfte im Verhältniss zur horizontalen Componente derselben klein sind. Dagegen würden ähnlich gebildete Formeln für die nach festen Axen genommenen Componenten (X, Y, Z) streng giltig sein.

die 26tägige, δ_2 die jährliche Oscillation und δ_3 die säculare Variation sein.

Durch die Zusammenfassung der einzelnen Beobachtungen nach Gruppen von je 26 Tagen wird nun bewirkt, dass immer gleiche Werthe von δ_1, dagegen (von dem schliesslich eliminirten δ_0 abgesehen) verschiedene, bald positive, bald negative Werthe der übrigen Bestandtheile zusammentreffen, so dass man annehmen darf, die letzteren werden sich gegenseitig immer mehr und mehr aufheben, je grösser die Anzahl der benutzten Beobachtungen wird. Gleichzeitig muss also δ_1 immer deutlicher hervortreten. Bezeichnet man demnach, unter n die Anzahl der zusammengefassten Perioden verstanden, die Summen $\frac{1}{n}\Sigma\delta_1 \ldots\ldots \ldots \frac{1}{n}\Sigma\delta'$ durch $\Delta_1 \ldots \Delta'$, woraus sich für die aus den Beobachtungen folgenden Grössen Δ der Ausdruck

$$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \ldots + \Delta'$$

ergibt, so darf man annehmen, dass die (je 26) Grössen $\Delta_2 \Delta_3 \ldots \Delta'$ mit wachsendem n immer geringer werden. Dass sie aber selbst bei Benützung mehrjähriger Beobachtungsreihen noch recht merklich sind, zeigt ein Blick auf die Tabelle I. Bedenkt man nun, dass eine Gruppe von 26 ganz beliebig gewählten Zahlen stets in eine trigonometrische Reihe entwickelt werden kann, in der im Allgemeinen die Glieder

$$a' \cos \omega t + b' \sin \omega t \qquad \omega = \frac{2\pi}{26}$$

nicht verschwinden, so erkennt man, dass auch die Grössen $\Delta_2 \Delta_3 \ldots \Delta'$ einen Beitrag zu dem für Δ gefundenen trigonometrischen Ausdruck liefern werden.[1] Könnte man diesen Beitrag bestimmen, so würde man durch Subtraction desselben von Δ die wahre 26tägige Schwankung erhalten. Dies ist nun in der That wenigstens für die gesetzmässig verlaufenden Variationen ausführbar, da man den Betrag derselben für jeden Tag bestimmen

[1] Vielleicht bedingt dieser Umstand theilweise die über Erwarten beträchtliche Amplitude, welche Herr Liznar aus den Beobachtungen der Polarstationen Jan Mayen und Fort Rae für die 26tägige Oscillation gefunden hat. (Ann. d. Hydr. u. mar. Met. 1887. Heft VI.)

kann. Hinsichtlich der unregelmässigen Änderungen dagegen, die sich ja nicht einmal scharf definiren lassen, bleibt man freilich darauf angewiesen, durch Benützung recht zahlreicher Beobachtungen den Einfluss derselben möglichst abzuschwächen.

Die jährliche Oscillation δ_2 kann mit genügender Genauigkeit durch den Ausdruck

$$g \sin(\omega'\tau+\alpha) \qquad \omega' = 2\pi : 365{,}25 \text{ bez. } 360° : 365{,}25$$

dargestellt werden. Mit Rücksicht auf die Art und Weise, in der die Beobachtungen zusammengefasst wurden, ist es unmittelbar ersichtlich, dass hieraus für Δ der Beitrag

$$\Delta_2 = \frac{2}{nT}\sum_{\tau=\tau_1}^{\tau=\tau_1+nT} g \sin(\omega'\tau+\alpha)\cos\omega(\tau-\tau_1).\cos\omega t + \\ + \frac{2}{nT}\sum_{\tau=\tau_1}^{\tau=\tau_1+nT} g \sin(\omega'\tau+\alpha)\sin\omega(\tau-\tau_1).\sin\omega t$$

entspringt. Dabei bezeichnet τ_1 den Anfangspunkt, τ_1+nT den Endpunkt des Zeitraumes von n Perioden, den die benützten Beobachtungen erfüllen. Die in dem vorstehenden Ausdruck als Coëfficienten von cos ωt und sin ωt auftretenden Summen können ohne merkliche Änderung ihres Werthes durch die entsprechenden, für die weitere Rechnung bequemeren Integrale ersetzt werden. Durch Auswerthung derselben erhält man

$$\Delta_2 = \frac{2g\omega'}{nT(\omega\omega-\omega'\omega')}\Big[\cos(\omega'\tau+\alpha)\Big]_{\tau_1}^{\tau_1+nT}.\cos\omega t - \\ - \frac{2g\omega}{nT(\omega\omega-\omega'\omega')}\Big[\sin(\omega'\tau+\alpha)\Big]_{\tau_1}^{\tau_1+nT}.\sin\omega t \qquad \text{III.}$$

Dieses Resultat zeigt, was übrigens von vorneherein klar war, dass der Einfluss der jährlichen Schwankung verschwindet, wenn sich die benützten Beobachtungen über ein oder mehrere ganze Jahre erstrecken, was gewöhnlich nahezu der Fall sein wird. Bei den von mir berechneten Beobachtungen in Batavia musste ich indessen, wenn ich das an sich schon wenig umfangreiche Material nicht noch weiter beschränken wollte, eine ungerade Anzahl von Halbjahren für jeden der drei Zeitabschnitte

wählen, was, wie man leicht einsieht, dem Einfluss der jährlichen Schwankung gerade seinen Maximalwerth verleiht.

Streng genommen hätten nun die Constanten g und α des Ausdruckes $g\sin(\omega'\tau+\alpha)$ für jeden der drei Zeiträume aus den Beobachtungen während desselben bestimmt werden müssen. Eine oberflächliche Schätzung der zu erwartenden Resultate zeigte indessen, dass dieselben für alle drei Epochen nahezu gleich werden würden. Ich habe desshalb nur einen Durchschnittswerth der jährlichen Schwankung, und zwar aus den in den Publicationen des Observatoriums angegebenen Monatsmitteln abgeleitet. Als Resultat erhielt ich

für 0^h:	für 12^h:
$\delta_2 = 0{,}09'\sin(\omega'\tau+95°)$	$\delta_2 = 1{,}14'\sin(\omega'\tau+72°)$

Der früheren Festsetzung zufolge ist τ und damit auch τ_1 vom 1. Jänner 1867 an zu zählen; wegen der Beziehung $365{,}25\,\omega' = 2\pi$ darf indessen offenbar bei der Berechnung von Δ_2 der Beginn irgend eines anderen Jahres zum Anfangspunkt der Zählung gemacht werden.

Der erste Zeitabschnitt besteht aus zwei getrennten Theilen, die bezüglich am 2. Juli 1867 und am 2. Juli 1868 anfangen, und von denen jener 7, dieser 42 Perioden umfasst. Es ist also für den ersteren $\tau_1 = 182$ und $n = 7$, für den letzteren $\tau_1 = 183$ und $n = 42$ zu setzen. Der zweite und der dritte Abschnitt enthalten je $n = 35$ Perioden. Die Anfangstage derselben sind der 1. Jänner 1873 ($\tau_1 = 0$) und der 1. Juli 1883 ($\tau_1 = 181$).

Durch Einsetzung dieser Grössen, sowie der Werthe

$$\omega = 2\pi : 26 = 0{,}2417 \qquad \omega' = 2\pi : 365{,}25 = 0{,}0172 \qquad 7T = 181$$

in die Formeln III ergeben sich nun folgende Resultate:

1867—1871

$$0^h \quad \Delta_2 = \quad 0\cdot0000'\cos\omega t - 0\cdot0012'\sin\omega t$$
$$12^h \quad \Delta_2 = +0\cdot0003'\cos\omega t - 0\cdot0146'\sin\omega t$$

IV.

1873—1875

$$0^h \quad \Delta_2 = \quad 0\cdot0000'\cos\omega t + 0\cdot0017'\sin\omega t$$
$$12^h \quad \Delta_2 = -0\cdot0006'\cos\omega t + 0\cdot0194'\sin\omega t$$

1883—1885

$$\begin{aligned} 0^h \quad \Delta_2 &= \quad 0{\cdot}0000' \cos \omega t - 0{\cdot}0017' \sin \omega t \\ 12^h \quad \Delta_2 &= +0{\cdot}0006' \cos \omega t - 0{\cdot}0192' \sin \omega t \end{aligned} \qquad \text{IV.}$$

Der Einfluss der säcularen Variation, die ja ebenfalls eine periodische Function der Zeit ist, könnte infolge dieses Umstandes nach Formel III berechnet werden. Doch ist es einfacher und wegen der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse über die Periodicität derselben auch genauer, während kürzerer Zeiträume, wie sie hier nur in Betracht kommen, die säculare Variation als der Zeit proportional anzunehmen. Es sei also

$$\delta_2 = h\tau,$$

so dass h den täglichen Betrag der Änderung bezeichnet. Alsdann ergibt sich, wenn die entstehenden Summen, wie dies im vorigen Falle angedeutet wurde, durch Integrale ersetzt werden

$$\Delta_3 = \frac{2}{nT}\int_{\tau_1}^{\tau_1+nT} h\tau \cos \omega(\tau - \tau_1)\, d\tau . \cos \omega t + \\ + \frac{2}{nT}\int_{\tau_1}^{\tau_1+nT} h\tau \sin \omega(\tau - \tau_1)\, d\tau . \sin \omega t$$

Die Ausführung liefert das einfache Resultat

$$\Delta_3 = -\frac{2h}{\omega} \sin \omega t \qquad \text{V.}$$

an welchem besonders seine Unabhängigkeit von der Länge des bei der Untersuchung benutzten Zeitraumes beachtenswerth erscheint. Natürlich ist diese Unabhängigkeit nur eine angenäherte, da die vorausgesetzte Proportionalität der säcularen Änderung mit der Zeit nicht in voller Strenge stattfindet. Jedenfalls zeigt sich, dass der durch Δ_3 ausgedrückte Einfluss auch durch Verwendung vieljähriger Beobachtungsreihen nicht wesentlich herabgedrückt werden kann. Es ist dies offenbar durch die grosse Länge der Periode von δ_3 bedingt, die an den meisten Orten bekanntlich mehrere Jahrhunderte umfasst.

Da Δ_3 eine beträchtliche Grösse erreicht, habe ich h für jeden der drei Zeitabschnitte einzeln und zwar ausschliesslich aus den benutzten Beobachtungen bestimmt. Für die jährliche Änderung $365{\cdot}25h$ erhielt ich die folgenden Werthe:

0^h:	$+3\cdot71'$	$+1\cdot67'$	$-1\cdot86'$
12^h:	$+3\cdot76'$	$+1\cdot77'$	$-1\cdot97'$

Diese Zahlen geben die gesammte, der Zeit proportionale Änderung und enthalten neben der eigentlichen auf das Tagesmittel bezüglichen Säcularvariation noch die von der 11jährigen Periode herrührenden Änderungen in der Grösse der täglichen Oscillation während des betreffenden Zeitabschnittes. Daraus erklärt sich die Verschiedenheit der für 0^h von den für 12^h gefundenen Zahlen. Durch Substitution in Formel V ergibt sich nun

	0^h	12^h	
1867—71	$\Delta_3 = -0\cdot0841' \sin \omega t$	$\Delta_3 = -0\cdot0854' \sin \omega t$	
1873—75	$\Delta_3 = -0\cdot0378' \sin \omega t$	$\Delta_3 = -0\cdot0401' \sin \omega t$	VI.
1883—85	$\Delta_3 = +0\cdot0421' \sin \omega t$	$\Delta_3 = +0\cdot0446' \sin \omega t$	

Die in den Tabellen II, IV, VI zusammengestellten Ergebnisse liefern schliesslich vermöge der Beziehung

$$\Delta_1 = \Delta - \Delta_2 - \Delta_3$$

für die 26tägige Schwankung folgende Ausdrücke:

	Δ_1		τ_0	
0^h	$0\cdot046' \sin(\omega t + 319\cdot0°)$	$= 0\cdot046' \sin \omega(t + 23\cdot0^d)$	989·0	
12^h	$0\cdot163' \sin(\omega t + 329\cdot7°)$	$= 0\cdot163' \sin \omega(t + 23\cdot8^d)$	989·5	
0^h	$0\cdot015' \sin(\omega t + 72\cdot8°)$	$= 0\cdot015' \sin \omega(t + 5\cdot3^d)$	2635·0	
12^h	$0\cdot084' \sin(\omega t + 169\cdot2°)$	$= 0\cdot084' \sin \omega(t + 12\cdot2^d)$	2635·5	VII.
0^h	$0\cdot050' \sin(\omega t + 246\cdot0°)$	$= 0\cdot050' \sin \omega(t + 17\cdot8^d)$	6467·0	
12^h	$0\cdot100' \sin(\omega t + 204\cdot9°)$	$= 0\cdot100' \sin \omega(t + 14\cdot8^d)$	6467·5	

Als Periodenanfangspunkte, mit welchem Namen ich diejenigen Augenblicke bezeichnen will, in denen das Argument des Sinus den Werth 0 annimmt, ergeben sich hiernach folgende Zeitpunkte:

0^h	$\tau = 966\cdot0$	$\tau = 2629\cdot7$	$\tau = 6449\cdot2$	
12^h	$\tau = 965\cdot7$	$\tau = 2623\cdot3$	$\tau = 6452\cdot7$	VIII.

Wenn man berücksichtigt, dass diese Zahlen in Folge der unvollkommenen Elimination der regellosen Declinationsschwankungen noch mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein können, so

erscheint die Vermuthung nicht ungerechtfertigt, dass die Unterschiede der paarweise übereinanderstehenden Werthe nur eine Folge der Ungenauigkeit derselben sein mögen. Dafür spricht insbesondere der Umstand, dass die Unterschiede um so grösser werden, je geringer die wahrscheinliche Genauigkeit der einzelnen Zahlen wird. Einen Anhalt zur Beurtheilung dieser Genauigkeit gewähren die aus Tabelle VII ersichtlichen Amplituden der periodischen Ausdrücke für Δ_1. Es ist klar, dass die Bestimmung des Winkels α und damit des Augenblickes τ^0 aus der Gleichung

$$a \cos \omega t + b \sin \omega t = c \sin (\omega t + \alpha) \qquad [\tau^0 = \tau_0 - \frac{\alpha}{\omega}]$$

um so unsicherer wird, je kleiner der Werth von c ist. Die ausnehmend geringe Amplitude $0 \cdot 015'$ des auf 1871—73 $\cdot 0^h$ bezüglichen Ausdruckes lässt beispielsweise vermuthen, dass derselbe mit einem bedeutenden Fehler behaftet ist, dass also auch der Werth $\tau^0 = 2629 \cdot 7$ sehr ungenau sein kann. Durch diese Erwägungen veranlasst, habe ich zur Ableitung der Periodenlänge die Mittel der in VIII untereinander stehenden Zahlen benutzt und habe bei der Berechnung dieser Mittel den einzelnen Zahlen Gewichte im Verhältniss der entsprechenden Amplituden gegeben. (Dürfte man die wahrscheinlichen Fehler von a und b als kleine Grössen im Verhältniss zu c und zugleich als unabhängig von c voraussetzen, so würden sich die den einzelnen Zahlen zu ertheilenden Gewichte sogar als den Quadraten der Amplituden proportional ergeben. Es schien mir indessen bedenklich, bei dem geringen Umfange des benutzbaren Zahlenmaterials die 0^h Beobachtungen gar zu sehr zurücktreten zu lassen.) Die erhaltenen Mittel sind

$$\tau^0 = 965 \cdot 8 \qquad \tau^0 = 2624 \cdot 3 \qquad \tau^0 = 6451 \cdot 5.$$

Es entsteht nun die Frage: wie viel Perioden entfallen auf die beiden Zwischenzeiten von bezüglich 1658·5 und 3827·2 Tagen? — Nach den von Herrn Müller und Herrn Liznar gewonnenen Resultaten darf es als sicher betrachtet werden, dass die Länge T jeder Periode zwischen $25 \cdot 8^d$ und $26 \cdot 0^d$ liegt. Nimmt man diese Grenzwerthe an und beachtet man, dass die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten

Werthen von τ^0 nicht grösser als $^1/_2 T$, d. i. 13^d sein dürfen, so findet man, dass nur zwei Annahmen, nämlich die in der folgenden Übersicht mit II und IV bezeichneten, möglich sind. Ich habe in Nachstehendem noch zwei weitere, jenen möglichst nahe kommende Annahmen (I und III) berücksichtigt; die aus denselben resultirenden Abweichungen werden hinreichen, die Richtigkeit der aufgestellten Behauptung darzuthun.

	I	II	III	IV
1. Zwischenzeit	$63T$	$64T$	$65T$	$63T$
2. „	$149T$	$148T$	$147T$	$148T$

Aus diesen Annahmen ergeben sich mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate. τ_m bezeichnet den Anfangspunkt der in der Mitte des ganzen Zeitraumes gelegenen 106ten Periode.

Hypothese	I	II	III	IV	
T	25·842	25·873	25·904	25·973	
τ_m	3717·6	3709·3	3701·1	3728·0	
τ^0 berechnet		τ^0 berechnet			
966·0 965·7	978·3	966·8	955·3	974·9	IX.
2629·7 2623·3	2606·3	2622·6	2639·1	2611·2	
6449·2 6452·7	6456·8	6451·8	6446·9	6455·2	

Diese Zahlen zeigen, dass die zweite Annahme in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungsdaten ist, während die drei andern mit denselben unvereinbar sind. Die mittlere Abweichung der nach Hypothese II berechneten Werthe von den durch die Beobachtungen gelieferten beträgt mit Rücksicht auf die den einzelnen Zahlen ertheilten Gewichte ungefähr $\pm 2 \cdot 2^d$. Als mittlerer zu befürchtender Fehler von τ_m ergibt sich $\pm 1 \cdot 0^d$. Hienach darf man mit grosser Sicherheit annehmen, dass der Anfangs- und der Endpunkt des ganzen, 212 Perioden umfassenden Zeitraumes höchstens um je 3^d unrichtig sein werden, dass also die Länge jenes Zeitraumes selbst einen auch im ungünstig-

sten Falle 6^d nicht überschreitenden Fehler enthalten wird. Als Maximum des für die Periodenlänge T zu befürchtenden Fehlers folgt hieraus $\pm 0 \cdot 03^d$.

Das Schlussergebniss meiner Untersuchung lautet also dahin, dass die vermuthlich von der Sonnenrotation herrührende oscillatorische Schwankung der Declination zu Batavia eine Periode von

$$T = 25 \cdot 87 \text{ mittleren Sonnentagen}$$

besitzt, und dass als der am sichersten bestimmte Periodenanfang der Augenblick $\tau_m = 3709 \cdot 3$, d. h.

der 26. Februar 1877, 7^h mittl. Batavia-Zeit, d. i. 0^h mittl. Greenwicher Zeit

zu betrachten sei. Sollten eingehendere Untersuchungen zeigen, dass entgegen der von mir gemachten Annahme die gleichen Phasen der auf 0^h und der auf 12^h bezüglichen Schwankung nicht auf denselben Tag fallen, sondern ν Tage auseinanderliegen, so müssten an Stelle des einen Werthes τ_m zwei verschiedene, $\tau_m - \frac{1}{2}\nu$ und $\tau_m + \frac{1}{2}\nu$, gesetzt werden. Die Länge der Periode würde dagegen keine Änderung erleiden; ihre Berechnung ist, wie eine einfache Überlegung zeigt, von der gemachten Annahme unabhängig.

Was die Amplitude der Schwankung betrifft, so gestatten die Zahlen der Tabelle VII kaum einen Zweifel daran, dass sie der Sonnenfleckenhäufigkeit parallel verläuft. Indessen würde es voreilig sein, aus dem spärlichen Material weitergehende Schlüsse in dieser Richtung ziehen zu wollen.

Verglichen mit den Amplituden der Schwankung in mittleren und höheren Breiten sind die hier gefundenen sehr gering. Allerdings ist der Unterschied zum Theil nur scheinbar, da wegen der Abnahme der Horizontalintensität nach den Polen zu ein und dieselbe ablenkende Kraft in den tropischen Gegenden eine viel geringere Drehung der Declinationsnadel bewirkt, als in den Polargebieten. Ich bemerke deshalb, um etwaige Vergleichungen zu erleichtern, dass die horizontale Componente der erdmagnetischen Kraft in Batavia ungefähr 0·368 (C. G. S.) beträgt. [Die Declination (1883: Maximum, ungefähr $+1° 55'$) ist so gering, dass ihre in Tabelle VII dargestellten Änderungen mit grosser

Annäherung zugleich ein Bild von den Schwankungen der ostwestlichen Componente geben.] Eine Zusammenstellung der aus den Beobachtungen an verschiedenen Orten ermittelten Amplitudenwerthe unterlasse ich, da sich dieselben auf ganz ungleichartige Elemente (Störungen, tägliche Oscillation, absolute Stände) beziehen und daher nicht vergleichbar sind. Übrigens möchte ich hierbei einen schon an anderer Stelle (Rep. d. Physik, Bd. XXII, S. 265) von mir betonten Umstand nochmals hervorheben. Will man streng vergleichbare Resultate von verschiedenen Orten erhalten, so darf man sich nicht auf die Betrachtung der sogenannten Elemente (Declination, Horizontalintensität, Inclination) beschränken, sondern man muss auf die nach festen Richtungen (etwa nach Norden, nach Osten und vertical nach unten) genommenen Componenten zurückgehen.

Die Leuchtkraft und der Widerstand eines galvanisch glühenden Platindrahtes.

Von Dr. O. Tumlirz und A. Krug.

I.

Die Leuchtkraft eines galvanisch glühenden Drahtes ist offenbar eine Function des specifischen elektrischen Widerstandes. Die Natur dieser Function kennen wir noch nicht, wir wissen nur so viel, dass beide Grössen gleichzeitig wachsen und einen verschiedenen Nullpunkt haben, d. h. dass dem Nullpunkt der ersteren ein bestimmter, von Null verschiedener Werth der letzteren entspricht. Da die Kenntniss dieser Function von grosser Wichtigkeit ist, so haben wir, um diesem Ziele einigermassen näher zu kommen, auf Anregung unseres hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Mach, für die Leuchtkraft und den Widerstand des Drahtes mehrere Reihen zusammengehöriger Werthe bestimmt und es versucht, eine empirische Formel aufzustellen, welche dieselben durch eine möglichst einfache Beziehung verknüpft.

Dieser Vorgang führt allerdings noch nicht ganz zum Ziel, denn die Lösung der Aufgabe verlangt ja jene Beziehung, welche zwischen der Leuchtkraft und dem zugehörigen specifischen Widerstande besteht. Bringen wir aber einen Draht durch einen galvanischen Strom ins Glühen, dann haben die verschiedenen Punkte desselben einen verschiedenen specifischen Widerstand, wobei das Maximum in der Mitte liegt, und bilden wir das Verhältniss zwischen dem Widerstande des ganzen Drahtes beim Stromdurchgang und dem für stromlosen Zustand und 0° C., so erhalten wir daraus einen mittleren specifischen Widerstand, welcher kleiner als der specifische Widerstand in der Mitte ist. Nun ist die Leuchtkraft, welche wir bestimmen, die Leuchtkraft der Drahtmitte; dieselbe ist also strenge genommen nicht zu dem Widerstandsverhältniss des ganzen Drahtes, sondern zu dem

specifischen Widerstand der Drahtmitte in Beziehung zu bringen. Würden wir das Gesetz kennen, nach welchem der specifische Widerstand in einem glühenden Platindraht vertheilt ist, dann könnten wir ohneweiters aus dem Widerstandsverhältniss des ganzen Drahtes den specifischen Widerstand der Drahtmitte berechnen; da das aber vorderhand nicht möglich ist, so bleibt uns vorläufig nichts Anderes übrig, als zu untersuchen, ob die Leuchtkraft der Mitte und das Widerstandsverhältniss des ganzen Drahtes in einer einfachen Beziehung stehen.

Die Ermittlung der empirischen Formel hat uns dahin geführt, die Leuchtkraft einerseits und den Überschuss des zugehörigen Widerstandsverhältnisses über das dem Beginn der Rothgluht entsprechende Widerstandsverhältniss anderseits, also zwei Grössen ins Auge zu fassen, welche, von demselben Nullpunkt ausgehend, gleichzeitig wachsen, und wir haben gefunden, dass diese Grössen es sind, welche zu einander in einer einfachen Beziehung stehen, nämlich in der Beziehung, dass die Leuchtkraft mit ziemlicher Annäherung einer gewissen Potenz jenes Überschusses proportional gesetzt werden kann. Die Sache verhält sich ähnlich wie in einem thermischen Fall. Erfährt nämlich ein Körper, dessen Umgebung die Temperatur 0° C. hat, gegen dieselbe eine Temperaturerhöhung, dann gibt er Wärme ab, und es besteht nun zwischen der Wärmeabgabe und dem Volumen des Körpers ein ähnliches Verhältniss wie zwischen der Leuchtkraft und dem Widerstand.

Obgleich alle Versuche an demselben Draht angestellt worden waren, so war doch der Potenzexponent nicht immer der gleiche; er variirte vielmehr bei den durchgeführten acht Versuchsreihen zwischen den Grenzen 7·0682 und 8·5222, ein Beweis, dass das Leuchtvermögen eines Platindrahtes bei wiederholtem Gebrauch sehr verschieden ausfällt. Dass die Molecularstructur durch wiederholtes Glühen geändert wird, dafür spricht auch noch ein anderer Umstand, der sich bemerkbar machte; wir fanden nämlich, dass auch der Widerstand des Drahtes für stromlosen Zustand und 0° C. eine Änderung erfuhr, indem er beständig, allerdings nicht sehr bedeutend abnahm.

Was schliesslich den Beginn der Gluht anbelangt, so verstehen wir darunter den Beginn der Rothgluht bei völliger Dunkel-

heit und definiren denselben durch jene Temperatur, bezw. jenen Widerstand, bei dem das Auge bei vollständiger Dunkelheit und genauer Accommodation so schwache Spuren von Gluht sieht, dass diese bei nicht genauer Accommodation völlig verschwinden und der Draht unsichtbar wird. Die Versuche, aus welchen sich das Verhältniss dieses Widerstandes zu dem Widerstand bei stromlosem Zustande und 0° C. ergibt, sollen erst zum Schlusse angeführt werden; hier genügt die Angabe, dass, wenn die Mitte des Drahtes den Beginn der Rothgluth zeigt, das Verhältniss des zugehörigen Drahtwiderstandes zu dem Widerstand bei stromlosem Zustand und 0° C. 2·123 ist.

II.

Der untersuchte Platindraht, den wir von der Firma Siemens & Halske bezogen, hatte eine Länge von 98·3 Mm. und eine Stärke — dieselbe wurde durch Wägung bestimmt — von 0·264 Mm. Er war horizontal ausgespannt und, um gegen die Luftströmungen im Beobachtungslocale geschützt zu sein, von einem rechtwinkeligen Parallelepiped umgeben, das auf der dem Photometer zugekehrten Seite durch eine Spiegelglasplatte geschlossen war; alle übrigen Wände des Parallelepipeds waren geschwärzt. Da wir blos das von der Mitte des Drahtes ausgehende Licht messen wollten, so wurde die Glasplatte bis auf eine 25·5 Mm. breite Fläche in der Mitte bedeckt.

Der Schwächung des Lichtes durch die mehrfachen Reflexionen in der Glasplatte haben wir in der Weise Rechnung getragen, dass wir mit Rücksicht auf den meist senkrechten Durchgang aller das Photometer treffenden Strahlen das Verhältniss zwischen den Intensitäten vor und nach dem Durchgang gleich $\frac{n^2+1}{2n}$ setzten, wo n den Brechungsexponenten bezeichnet. Dieses Verhältniss ist für $n = 1·5$ gleich 1·0833.

Es ist ferner noch hervorzuheben, dass sich auf der Glasplatte sehr oft, namentlich dann, wenn der Draht in eine starke Weissgluht geräth, Wasserdunst niederschlägt. Wir haben diesen Übelstand dadurch vollständig beseitigt, dass wir jedesmal vor dem Versuch die Glasplatte (das Parallelepiped war von der Basis abhebbar) mit einer Spirituslampe langsam und vorsichtig erwärmten.

Als Photometer diente das Bunsen'sche Photometer, welches mit den bekannten Spiegeln von Edge versehen war, und als Lichteinheit die Leuchtkraft der Hefner-Alteneck'schen Dochtlampe mit Amylacetat. Dieselbe hatte ebenso wie der Draht eine fixe Aufstellung und war von diesem 1599 Mm. entfernt.

Die Stromstärke und der Widerstand wurden in derselben Weise wie in unserer früheren Arbeit: „Über die Änderung des Widerstandes galvanisch glühender Drähte mit der Stromstärke" gemessen und der Widerstand aus der Formel

$$W = 5 \cdot 8965 \times 10^{-8} \frac{n}{\operatorname{tang} \varphi} \left(1 - \frac{n^2}{r^2}\right) \text{Ohm}$$

berechnet. φ ist der Ausschlag der Tangentenbussole, n der in Doppelmillimetern gemessene Scalenausschlag der Wiedemann'schen Bussole und r der in Millimetern gemessene Scalenabstand ($r = 1707$ Mm.). Von dieser Grösse ist natürlich noch der Widerstand der Zuleitungsdrähte abzuziehen, welcher 0·01282 Ohm betrug und der, weil er aus nahezu 3 Mm. starken Kupferdrähten bestand, als constant angesehen werden konnte.

Geradeso wie in der erwähnten Arbeit wurde auch hier mit stufenweise abnehmenden Stromstärken gearbeitet und nach jeder Versuchsreihe der Widerstand des Drahtes bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur mit äusserst schwachen Strömen bestimmt und auf 0° C. reducirt. Als Stromquelle dienten 12 Bunsen-Elemente, welche im Allgemeinen einen recht constanten Strom gaben. Nur in einigen Fällen zeigte der Strom bei Beginn des Versuches ein sehr schwaches Ansteigen, welches natürlich auf die Lichtstärke einen bedeutenden Einfluss hatte. Wir haben denn auch aus diesem Grunde die Lichtstärke bei jedem Versuche zweimal gemessen, am Anfang (i_1) und am Ende (i_2), und aus diesen Werthen, welche mitunter beträchtlich verschieden waren, jene Lichtstärke i berechnet, welche dem gemessenen mittleren Widerstande entsprach. Die Rechnung beruhte auf Folgendem:

Ist i die in Normaleinheiten gemessene Intensität des von dem wirksamen Drahtstück in normaler Richtung pro Quadratcentimeter ausgesendeten Lichtes, W der zugehörige Widerstand

des ganzen Drahtes (Ohm), W_b der Widerstand desselben Drahtes beim Beginn der Rothgluht und W_0 der Widerstand für den stromlosen Zustand und 0° C., so gilt, wie wir gefunden haben, die Beziehung

$$i = k\left(\frac{W}{W_0} - \frac{W_b}{W_0}\right)^p,$$

worin k und p constante Grössen sind. Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{W}{W_0} = v \quad \text{und} \quad \frac{W_b}{W_0} = v_0,$$

so erhalten wir

$$i = k(v - v_0)^p \qquad 1)$$

oder

$$\log i = \log k + p \log(v - v_0) \qquad 1a)$$

Der während des Versuches schwach ansteigende Strom bringt nun auch eine kleine Änderung des Widerstandes hervor, indem er das Verhältniss v von dem Werthe v_1 auf den Werth v_2 hebt. Was wir messen, ist das Mittel aus diesen Grössen, nämlich

$$\frac{v_1 + v_2}{2} = v.$$

Wir messen aber ausser v auch noch die v_1 und v_2 zugehörigen Grössen i_1 und i_2 und diese ergeben zufolge 1 a) die Gleichungen

$$\log i_1 = \log k + p \log(v_1 - v_0)$$
$$\log i_2 = \log k + p \log(v_2 - v_0),$$

und somit auch

$$\log i_1 i_2 = 2 \log k + p \log(v_1 - v_0)(v_2 - v_0).$$

Da v das Mittel aus v_1 und v_2 ist, so können wir

$$v_1 = v - \alpha \quad \text{und} \quad v_2 = v + \alpha$$

setzen und erhalten für das Product $(v_1 - v_0)(v_2 - v_0)$ den Ausdruck $(v - v_0)^2 - \alpha^2$, worin α^2 eine sehr kleine Grösse höherer Ordnung ist. Lassen wir diese weg, dann wird

$$\log i_1 i_2 = 2 \log k + 2p \log(v - v_0)$$

oder wenn wir die zu v zugehörige Lichtintensität mit i bezeichnen,

$$\log i_1 i_2 = 2 \log i$$
$$i = \sqrt{i_1 i_2}.$$

Bevor wir zur Auseinandersetzung der einzelnen Versuche übergehen, müssen wir noch Einiges über die Fehlerquellen vorausschicken. Es können sich Fehler einstellen bei der Messung des Widerstandes, ferner bei der Messung der Lichtstärke und schliesslich durch die Inconstanz der Vergleichslampe. Die erste Fehlerquelle ist die wichtigste, und zwar ist sie von desto grösserem Einfluss, je grösser der gemessene Widerstand ist. Denn wird das Verhältniss v um den Betrag dv fehlerhaft bestimmt, so erhalten wir, wenn wir aus v mit Hilfe der Gleichung 1) die zugehörige Intensität i berechnen, einen Werth, welcher um

$$di = pk(v - v_0)^{p-1} dv$$

zu gross oder zu klein ist. Der erste Versuch der letzten Versuchsreihe ergab z. B.

$$p = 7 \cdot 581, \quad k = 0 \cdot 04956, \quad v = 3 \cdot 969, \quad v_0 = 2 \cdot 123.$$

Begeht man also in diesem Fall bei der Bestimmung von v einen Fehler dv, so hat dies bezüglich i einen Fehler von der Grösse

$$di = 21 \cdot 232\, dv$$

zur Folge. Betrüge dv $5^0/_{00}$ von v, dann betrüge di nicht weniger als $9 \cdot 1^0/_0$ von i.

III.

In den nun folgenden Tabellen bedeutet I die Stromstärke in Ampère, W den Widerstand des Drahtes in Ohm beim Durchgang des Stromes und W_0 dasselbe für den stromlosen Zustand und 0° C. i ist die von dem wirksamen Drahtstück in normaler Richtung pro Quadratcentimeter[1] ausgesendete und in der erwähnten Lichteinheit gemessene Lichtstärke. Dieselbe wurde aus der Formel

$$i = \frac{1 \cdot 0833}{f(cm^2)} \cdot \frac{r_1^2}{r_2^2}$$

[1] Es ist hiebei das Fourier'sche Ausstrahlungsgesetz zu Grunde gelegt.

berechnet, wo r_1 und r_2 die Entfernung des Photometers vom Draht und der Normallampe, f die Fläche des von der Länge und der Stärke des wirksamen Drahtstückes gebildeten Rechteckes und 1·0833 das Verhältniss der Lichtintensitäten vor und nach dem Durchgang durch die Glasplatte bezeichnen.

1. Versuchsreihe.

$W_0 = 0{\cdot}27874$ Ohm.

I	W	v	i	
5·157	1·0080	3·616	0·676	weiss
5·082	0·9909	3·555	0·536	„
4·778	0·9351	3·355	0·192	„
4·499	0·8963	3·216	0·0748	weiss (röthl.)
4·046	0·8079	2·898		hellroth
3·770	0·7609	2·730		roth
3·345	0·6786	2·435		schw. roth
3·150	0·6369	2·285		s. schw. roth
3·012	0·6058	2·173		Beg. d. Rothgl.
2·853	0·5677	2·037		dunkel
2·426	0·4894	1·756		„
1·951	0·4208	1·510		„
1·629	0·3860	1·385		„
1·146	0·3443	1·235		„

Setzen wir $i = 0{\cdot}04145(v - v_0)^{7{\cdot}0682}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
0·676	0·704
0·536	0·525
0·192	0·181
0·0748	0·0777

2. Versuchsreihe.

$W_0 = 0{\cdot}27764$ Ohm.

I	W	v	i	
5·705	1·0848	3·907	3·674	stark weiss
5·489	1·0576	3·809	1·977	„
5·160	1·0093	3·635	0·790	weiss
4·883	0·9661	3·480	0·321	„
4·689	0·9256	3·334	0·130	„
4·370	0·8803	3·170		weiss (röthl.)
3·929	0·7920	2·852		hellroth
3·669	0·7428	2·675		roth
3·364	0·6795	2·447		schw. roth
3·014	0·6110	2·201		Beg. d. Rothgl.
2·775	0·5675	2·044		dunkel
2·419	0·4903	1·766		„
1·925	0·4201	1·513		„
1·373	0·3667	1·321		„
1·114	0·3431	1·236		„

Setzen wir $i = 0{\cdot}02439\,(v - v_0)^{3{\cdot}5222}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
3·674	3·386
1·977	2·092
0·790	0·827
0·321	0·329
0·130	0·125

3. Versuchsreihe.

$W_0 = 0 \cdot 27556$ Ohm.

I	W	v	i	
5·514	1·062	3·854	2·593	stark weiss
5·320	1·033	3·747	1·438	„
5·026	0·9890	3·589	0·558	weiss
4·628	0·9193	3·336	0·137	„
4·301	0·8632	3·133		weiss (röthl.)
3·667	0·7535	2·734		roth
3·194	0·6791	2·464		schw. roth
2·909	0·5900	2·141		Beg. d. Rothgl.
2·463	0·5077	1·842		dunkel
2·118	0·4500	1·633		„
1·824	0·4028	1·462		„
1·376	0·3732	1·354		„
1·111	0·3448	1·251		„

Setzen wir $i = 0 \cdot 02646 (v - v_0)^{3 \cdot 24667}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
2·593	2·442
1·438	1·443
0·558	0·620
0·137	0·130

4. Versuchsreihe.

$W_0 = 0{\cdot}27461$ Ohm.

I	W	v	i	
5·579	1·0411	3·791	2·491	stark weiss
5·217	0·9853	3·588	0·865	weiss
4·788	0·9213	3·355	0·219	„
4·570	0·8940	3·255	0·108	weiss (röthl.)
4·362	0·8520	3·103		„
4·046	0·7967	2·901		hellroth
3·643	0·7176	2·613		roth
3·303	0·6545	2·384		schw. roth
3·020	0·5920	2·156		Beg. d. Rothgl.
2·799	0·5501	2·003		dunkel
2·393	0·4742	1·727		„
1·930	0·4093	1·491		„
1·566	0·3720	1·355		„
1·316	0·3449	1·256		„
1·094	0·3291	1·198		„

Setzen wir $i = 0{\cdot}03998(v - v_0)^{3{\cdot}0785}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
2·491	2·487
0·865	0·872
0·219	0·215
0·108	0·109

5. Versuchsreihe.

$W_0 = 0 \cdot 27307$ Ohm.

I	W	v	i	
5·511	1·0022	3·670	2·082	stark weiss
5·320	0·9745	3·569	1·287	weiss
5·109	0·9458	3·464	0·728	„
4·888	0·9203	3·370	0·397	„
4·739	0·9009	3·299	0·253	weiss (röthl.)
4·580	0·8741	3·201	0·132	„
4·317	0·8327	3·049		hellroth
3·978	0·7607	2·786		roth
3·588	0·6914	2·532		schw. roth
3·250	0·6301	2·307		s. schw. roth
2·933	0·5640	2·066		Beg. d. Rothgl.
2·260	0·4460	1·633		dunkel
1·678	0·3713	1·360		„
1·323	0·3425	1·254		„
1·052	0·3207	1·174		„

Setzen wir $i = 0 \cdot 07361\,(v - v_0)^{1 \cdot 7101}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
2·082	2·128
1·287	1·264
0·728	0·707
0·397	0·404
0·253	0·257
0·132	0·131

6. Versuchsreihe.

$W_0 = 0{\cdot}27131$ Ohm.

I	W	v	i	
5·263	0·9796	3·611	1·360	weiss
5·085	0·9561	3·524	0·844	„
4·906	0·9318	3·434	0·497	„
4·694	0·9054	3·337	0·269	weiss (röthl.)
4·549	0·8788	3·239	0·146	„
4·230	0·8257	3·043		hellroth
3·739	0·7241	2·669		roth
3·294	0·6351	2·341		schw. roth
2·905	0·5651	2·083		Beg. d. Rothgl.
2·581	0·5045	1·859		dunkel
2·050	0·4171	1·537		„
1·454	0·3523	1·299		„
1·033	0·3227	1·189		„

Setzen wir $i = 0{\cdot}06061\,(v - v_0)^{7{\cdot}8042}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
1·360	1·348
0·844	0·842
0·497	0·502
0·269	0·275
0·146	0·143

7. Versuchsreihe.

$W_0 = 0{\cdot}26785$ Ohm.

I	W	v	i	
5·466	1·0046	3·751	2·511	stark weiss
5·239	0·9839	3·673	1·803	weiss
4·989	0·9470	3·535	0·901	„
4·806	0·9215	3·440	0·507	„
4·630	0·8949	3·341	0·265	weiss (röthl.)
4·465	0·8674	3·238	0·130	„
3·890	0·7530	2·811		hellroth
3·270	0·6348	2·370		roth
2·922	0·5673	2·118		Beg. d. Rothgl.
2·424	0·4638	1·732		dunkel
1·786	0·3817	1·425		„
1·414	0·3450	1·288		„
1·116	0·3252	1·214		„

Setzen wir $i = 0{\cdot}05675(v - v_0)^{1{\cdot}8707}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
2·511	2·629
1·803	1·787
0·901	0·858
0·507	0.496
0·265	0·268
0·130	0·134

8. Versuchsreihe.

$W_0 = 0{\cdot}26453$ Ohm.

I	W	v	i	
5·700	1·0499	3·969	4·603	s. stark weiss
5·599	1·0275	3·884	3·704	stark weiss
5·409	1·0030	3·792	2·395	„
5·263	0·9864	3·729	1·844	„
5·033	0·9470	3·580	0·957	weiss
4·859	0·9285	3·510	0·574	„
4·711	0·9060	3·425	0·362	„
4·522	0·8754	3·309	0·167	weiss (röthl.)
4·399	0·8556	3·235		„
3·799	0·7344	2·776		roth
3·361	0·6500	2·457		schw. roth
2·919	0·5627	2·127		Beg. d. Rothgl.
2·361	0·4560	1·724		dunkel
1·624	0·3655	1·382		„
1·094	0·3199	1·209		„

Setzen wir $i = 0{\cdot}04956\,(v - v_0)^{7{\cdot}581}$, so erhalten wir

i	
beobachtet	berechnet
4·603	5·170
3·704	3·616
2·395	2·408
1·844	1·799
0·957	0·860
0·574	0·592
0·362	0·366
0·167	0·181

Wie wir sehen, ändert sich in den durchgeführten acht Versuchsreihen sowohl der Widerstand W_0 als auch der Potenz-

exponent in dem Ausdruck für i beständig. Wir müssen daraus schliessen, dass das wiederholte Glühen eine Veränderung der Molecularstructur zur Folge hat. Die Werthe, welche wir der Reihe nach für W_0 erhalten haben, sind

0·27874, 0·27764, 0·27556, 0·27461, 0·27307, 0·27131, 0·26785, 0·26453.

Und berechnen wir für das Widerstandsverhältniss $v = 3·6$, welches zwischen den eingehaltenen Grenzen liegt, nach den für die acht Versuchsreihen gefundenen empirischen Formeln die Intensität i, so erhalten wir

0·653, 0·677, 0·660, 0·932, 1·489, 1·272, 1·222, 0·953,

also Zahlen, welche eine ganz bedeutende Veränderung des Emissionsvermögens ausdrücken.

IV.

Was nun den Beginn der Rothgluht betrifft, so haben wir, um denselben zu bestimmen, bei völliger Dunkelheit den Strom, der eine schwache Rothgluht gab, mittels eines Poggendorff'schen Rheostaten, in dem 12 Mm. starke Neusilberdrähte eingezogen waren, so geschwächt, bis das Auge die Rothgluht und somit den Draht nur bei genauer Accommodation sah. Bei einer genauen Accommodation vereinigen sich nämlich alle Strahlen, welche, von einem leuchtenden Punkt kommend, ins Auge fallen, in einem Punkte der Netzhaut. Accommodirt aber das Auge auf einen ferneren oder näheren Punkt, dann trifft der durch die Pupille tretende Strahlenkegel die Netzhaut in einer Fläche und es wird der Punkt, wenn seine Leuchtkraft sehr gering ist, unsichtbar. Dass das Auge dabei nicht ermüdet sein darf und dass die Bestimmung der Grenze von der Empfindlichkeit der Augen abhängt, also für verschiedene Personen etwas verschieden ist, versteht sich wohl von selbst.

Für das Verhältniss des Drahtwiderstandes beim Beginn der Rothgluht zu dem bei stromlosem Zustand und 0° C. haben wir in den vorhergehenden Versuchsreihen acht Werthe erhalten, welche im Folgenden sub I zusammengestellt sind. Wir haben aber noch ausserdem dieses Verhältniss durch acht, eigens zu

diesem Zwecke angestellte Versuche zu bestimmen gesucht; die dabei erhaltenen Werthe stehen sub II.

I.

I	W	v_0	Δ
3·012	0·6058	2·173	+0·040
3·014	0·6110	2·201	+0·068
2·909	0·5900	2·141	+0·008
3·020	0·5920	2·156	+0·023
2·933	0·5640	2·066	−0·067
2·905	0·5651	2·083	−0·050
2·922	0·5673	2·118	−0·015
2·919	0·5627	2·127	−0·006
		M. 2·1331	Wahrsch. Fehl. ±0·0106

II.

I	W	v_0	Δ
3·001	0·5704	2·156	+0·036
2·917	0·5563	2·103	−0·017
2·991	0·5674	2·145	+0·025
2·930	0·5567	2·104	−0·016
2·949	0·5587	2·112	−0·008
2·928	0·5571	2·106	−0·014
2·949	0·5610	2·121	+0·001
2·928	0·5582	2·110	−0·010
M. 2·9488	0·56073	2·1196	Wahrsch. Fehl. ±0·0048

Wie wir sehen, ist die Differenz der beiden Mittelwerthe oder 0·0135 kleiner als die Summe der wahrscheinlichen Fehler oder 0·0154, wobei nochmals betont werden mag, dass bei den acht Versuchsreihen, denen die Reihe I angehört, W_0 beständig abgenommen hat, während den zweiten acht Werthen derselbe Werth von W_0, nämlich 0·26453 Ohm zukommt. Bei der Aufstellung der oben angeführten empirischen Formeln wollten wir für v_0 beide Mittelwerthe benützen und haben desshalb den Werth

$$2{\cdot}1196 + \frac{0{\cdot}0135 - 0{\cdot}0106 + 0{\cdot}0048}{2} = 2{\cdot}1234$$

gewählt.

XXIV. SITZUNG VOM 10. NOVEMBER 1887.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine von ihm und Prof. Franz Krašan verfasste Abhandlung: „Beiträge zur Erforschung der atavistischen Formen an lebenden Pflanzen und ihrer Beziehungen zu den Arten ihrer Gattung."

Herr Dr. J. Singer, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag, übersendet eine Arbeit aus dem dortigen Institute für experimentelle Pathologie: „Über die Veränderungen am Rückenmark nach zeitweiser Verschliessung der Bauchaorta."

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität zu Krakau übersendet eine Mittheilung: „Über Nervenkörperchen."

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über Flächen dritter Ordnung mit Knotenpunkten."

Über das Maximalgeschlecht von windschiefen Flächen gegebener Ordnung.

Von Dr. **Karl Bobek**,

Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Es scheint bis jetzt nicht bemerkt worden zu sein, dass die windschiefen Flächen gegebener Ordnung eine obere Grenze für das Geschlecht besitzen und es sei mir daher erlaubt, der hohen Akademie zwei auf diesen Umstand bezügliche Sätze nebst ihren Beweisen vorzulegen.

I. Das Geschlecht einer windschiefen Fläche n^{ter} Ordnung ist höchstens gleich dem Maximalgeschlecht einer Raumcurve n^{ter} Ordnung.

Es möge das Maximalgeschlecht einer Raumcurve n^{ter} Ordnung mit π_n bezeichnet werden, so dass

$$\pi_n = \frac{(n-1)(n-3)+\varepsilon}{4}$$

ist, $\varepsilon = 1, 0$ je nachdem n gerade oder ungerade ist.[1]

Es sei F_n^p eine geradlinige Fläche von der Ordnung n und dem Geschlechte p. Setzt man $p > \pi_n$ voraus, so lässt sich zeigen, dass F_n^p ein Kegel sein muss.

Sind nämlich C_n^p und $C_n'^p$ zwei ebene Schnitte von F_n^p in den Ebenen E und E', so sind durch die Geraden der Fläche die Curven C_n^p und $C_n'^p$ ein-eindeutig auf einander bezogen, so zwar, dass jeder der n Punkte, in welchen die Schnittlinie a die F_n^p trifft, mit seinem entsprechenden zusammenfällt. Ich will nun

---

[1] Vgl. Nöther, „Zur Grundlegung der Theorie der algebraischen Raumcurven.“ Preisschrift der Berliner Akademie 1882.

zeigen, dass die Beziehung der Curven C_n^p und $C_n'^p$ zu einander Collineation ist.

Da für C_n^p $p > \pi_n$ ist, so schneiden die Geraden der Ebene E auf C_n^p eine lineare Vollschaar $g_n^{(2)}$ aus. Denn wäre $g_n^{(2)}$ ein Theil einer Schaar $g_n^{(q)}$, $q > 2$, so könnte man eine in $g_n^{(q)}$ enthaltene $g_n^{(3)}$ dazu benützen die C_n^p eindeutig in eine Raumcurve n^{ter} Ordnung zu verwandeln, für diese ist aber das Geschlecht höchstens gleich π_n, während wir $p > \pi_n$ voraussetzen.

Eine Gruppe der $g_n^{(2)}$ ist die auf a gelegene. Der Vollschaar $g_n^{(2)}$ auf C_n^p entspricht vermöge der eindeutigen Beziehung auf $C_n'^p$ auch eine Vollschaar $\gamma_n^{(2)}$, deren Gruppen von den Geraden der Ebene E' auf $C_n'^p$ ausgeschnitten werden, denn eine Gruppe dieser $\gamma_n^{(2)}$ ist die auf a gelegene.

Ist also t eine Gerade der Ebene E, welche C_n^p in der Gruppe G_n von n Punkten schneidet, so entspricht dieser auf $C_n'^p$ eine Gruppe Γ_n von n Punkten, die auch auf einer Geraden t' liegen. Lässt man die Geraden t und t' einander entsprechen, so sind E und E' in Collineation, denn jedem Strahlenbüschel von E, welches auf C_n^p eine $g_n^{(1)}$ ausschneidet, entspricht auf E' ein Strahlenbüschel, welches die entsprechende $\gamma_n^{(1)}$ bestimmt. Entsprechende Punkte von C_n^p und $C_n'^p$ in der Collineation sind diejenigen, welche auf derselben Geraden von F_n^p liegen.

Ist nun $n > 2$, so liegen auf der Schnittlinie a der collinearen Ebenen E und E' mehr als zwei sich selbst entsprechende Punkte, die Collineation ist also eine centrale, die Verbindungsgeraden entsprechende Punkte gehen mithin durch einen festen Punkt des Raumes, der die Spitze des Kegels F_n^p sein muss.

Ist also F_n^p eine Regelfläche, so muss $p \leqq \pi_n$ sein. Unter Regelfläche soll eine windschiefe Fläche verstanden werden.

II. Ist für eine Regelfläche F_n^p $p > \pi_{n-1}$, so ist dieselbe in einer linearen Strahlencongruenz enthalten.

Ist nämlich a eine Erzeugende von F_n^p und legt man durch diese zwei Ebenen E, E', welche F_n^p in den Curven $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ und $\mathfrak{C}_{n-1}'^p$ schneiden, so sind die Curven $\mathfrak{C}_{n-1}^p$, $\mathfrak{C}_{n-1}'^p$ durch die Erzeugenden von F_n^p ein-eindeutig aufeinander bezogen, und zwar ist diese Beziehung, da $p > \pi_{n-1}$ ist, Collineation, was genau so wie oben folgt. Da nun a als Erzeugende von F_n^p in E mit der

homologen Geraden in E' zusammenfällt, so schneiden die Verbindungsgeraden entsprechender Punkte von E und E' zwei feste Gerade Δ und Δ_1, welche auch a treffen.

Die Erzeugenden von F_n^p, welche homologe Punkte von $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ und $\mathfrak{C}_{n-1}'^p$ mit einander verbinden, treffen daher auch Δ und Δ_1, woraus die Behauptung des Satzes II folgt.

In der collinearen Beziehung der Ebenen E, E' entspricht die Gerade a sich selbst, und die auf ihr liegenden projectivischen Punktreihen haben ihre Doppelpunkte in den Schnittpunkten von a mit Δ und Δ_1. Schneidet daher $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ die Gerade a in einem Punkte b ausserhalb Δ resp. Δ_1, so muss diesem Punkte ein Schnittpunkt b' von $\mathfrak{C}_{n-1}'^p$ mit a entsprechen, der von b verschieden ist. Nun ist leicht ersichtlich, dass $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ die Gerade a, ausser in den Punkten, in welchen Δ und Δ_1 aufstehen, nur noch in einem Punkte, dem Berührungspunkte der Ebene E mit F_n^p, schneiden kann. Denn da man $\mathfrak{C}_{n-1}^p$, Δ und Δ_1 als Leitcurven für F_n^p nehmen kann, so erkennt man, dass, wenn Δ für F_n^p σ-fach, Δ_1 aber σ_1-fach ist, dann $\sigma+\sigma_1 = n$ ist. Die Schnittpunkte von Δ und Δ_1 mit a für $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ sind $(\sigma-1)$-, resp. (σ_1-1)-fach und da $\sigma-1+\sigma_1-1 = n-2$ ist, so trifft $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ die a nur noch in einem Punkte b, der nicht auf Δ oder Δ_1 liegt, und welcher der Berührungspunkt der Ebene E mit F_n^p ist.

Hat $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ in einem Punkte d von E einen Doppelpunkt, so muss offenbar $\mathfrak{C}_{n-1}'^p$ in dem homologen Punkte d' der Ebene E' einen Doppelpunkt besitzen und $\bar{d}\bar{d}'$ wird daher doppelte Erzeugende von F_n^p. Analog wird $\bar{d}\bar{d}'$ eine k-fache Erzeugende, wenn d also auch d', ein k-facher Punkt der Curven ist.

Für F_n^p treten $\delta = (\sigma-1)(\sigma_1-1)-p$ doppelte Erzeugende, oder eine ihren äquivalente Anzahl mehrfacher Erzeugenden auf.

Soll nun $p = (\sigma-1)(\sigma_1-1)-\delta$ einen möglichst grossen Werth erhalten, so folgt vorerst, dass $\delta = o$ sein muss, d. h. dass $\mathfrak{C}_{n-1}^p$ ausser den $(\sigma-1)$- und (σ_1-1)-fachen Punkt auf a, keine vielfachen Punkte mehr besitzt. Da nun $\sigma+\sigma_1 = n$ ist, so wird $(\sigma-1).(\sigma_1-1)$ seinen Maximalwerth erreichen, wenn σ von σ_1 möglichst wenig verschieden ist, also wenn für gerade n .... $\sigma_1 = \sigma = \frac{n}{2}$ für ungerade $\sigma = \frac{n-1}{2}$, $\sigma_1 = \frac{n+1}{2}$ wird, dann folgt aber, dass das Geschlecht der Regelfläche gleich ist dem Maximal-

geschlecht einer Raumcurve gleicher Ordnung, indem es sich gleich

$$\frac{(n-1)(n-3)+\varepsilon}{4}$$

ergibt $\varepsilon = 1, 0$ je nachdem n gerade oder ungerade wird.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, wie man Regelflächen von gegebener Ordnung und dem Maximalgeschlecht stets in einfacher Weise construiren kann. Es wird daher das angegebene Maximum des Geschlechtes auch thatsächlich erreicht.

Über die Zusammendrückbarkeit der Gase und der Flüssigkeiten.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. October 1887.)

§. 1. Bei der kritischen Temperatur eines Gases wird dessen Ausdehnungscoëfficient a durch Compression bis zur kritischen Dichte unendlich gross und ein Maximum. Für Temperaturen nahe ober der kritischen erreicht a bei dem entsprechenden Drucke ein Maximum von endlicher, aber noch sehr bedeutender Grösse; bei Annäherung an dasselbe muss, wenn p der ausgeübte Druck ist, der Differentialquotient $\frac{da}{dp}$ schnell wachsen, aber, weil er für das Maximum von a verschwindet, vor dessen Eintritt selbst ein Maximum werden, wobei $\frac{d^2a}{dp^2} = 0$ ist und a in einem Wendepunkte steht, welcher bei der kritischen Temperatur mit dessen Maximum zusammenfällt.

Hat man ein Gas bei einer die kritische nur wenig übersteigenden Temperatur bis zum Maximum von a verdichtet und lässt man es dann bei constantem Drucke durch Erwärmung sich ausdehnen, so wächst $\frac{da}{dp}$ von seinem Nullwerthe an mit der Temperatur t zuerst schnell, erreicht bald ein starkes Maximum und nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung ab. Das auf solche Weise von $\frac{da}{dp}$ durch Erwärmung erreichte Maximum, für welches $\frac{d^2a}{dp\,dt} = 0$ ist, fällt, gleichzeitig auf andere Temperaturen fortrückend, desto kleiner aus, je grösser der obwaltende Druck wird. Aus der Differentialgleichung

$$d\frac{da}{dp} = \frac{d^2a}{dp\,dt}dt + \frac{d^2a}{dp^2}dp$$

folgt aber, wenn Druck und Temperatur so wechseln, dass $\frac{da}{dp}$ sich immer in dem genannten Maximum befindet:

$$d\frac{da}{dp} = \frac{d^2a}{dp^2}dp;$$

es ist also hiebei $\frac{d^2a}{dp^2}$ negativ, wonach a seinem Maximum entsprechend nahe steht. Durch genügende Verstärkung des Druckes lässt sich daher bewirken, dass für $\frac{d^2a}{dp\,dt} = 0$ auch $\frac{da}{dp} = 0$ wird; der bezügliche Druck ist der grösste, welcher a zum Maximum machen kann, da für grösseren Druck $\frac{da}{dp}$ selbst als Maximum negativ bleibt. Für kleineren Druck ist dieser Quotient als Maximum positiv und es gibt dann jedesmal zwei Temperaturen, wobei $\frac{da}{dp} = 0$ wird; bei der tieferen ist $\frac{d^2a}{dp\,dt}$ positiv, bei der höheren negativ. Je kleiner der obwaltende Druck, desto grösser wird das Temperatur-Intervall, in welchem $\frac{da}{dp}$ positiv bleibt, indem die untere Grenze desselben immer tiefer herab- und die obere immer höher hinaufrückt; sobald der Druck dem kritischen gleich wird, fällt die untere Grenze jenes Intervalls mit der kritischen Temperatur und zugleich das Maximum von $\frac{da}{dp}$ mit demjenigen von a zusammen.

Nach dem Gesagten wächst der zum Maximum von a oder zu $\frac{da}{dp} = 0$ gehörige Druck vom kritischen Punkte an mit steigender Temperatur zuerst, erreicht aber bei einer gewissen Höhe derselben ein Maximum und nimmt dann ab.

Die Versuche Amagat's [1] stimmen hiemit überein. Für Äthylen fällt das Maximum von a zwischen 20° und 40° auf 60^m, zwischen 80° und 100° auf 100^m; bei Sumpfgas und Stickstoff ändert sich der bezügliche Druck nach den experimentellen Daten

[1] Wied. Beibl., Bd. V, S. 417—420.

nicht entschieden mit der Temperatur, während bei Wasserstoff das Maximum von a mit steigender Temperatur bereits auf kleineren Druck fortzurücken scheint.

§. 2. Vermöge der zwischen dem Ausdehnungscoëfficienten a und der Zusammendrückbarkeit c bestehenden Relation [1]

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt},$$

woraus $\frac{d^2a}{dp\,dt} = -\frac{d^2c}{dt^2}$ folgt, lässt sich nun auch angeben, welchen Gang die Grösse c in einem Gase bei veränderlicher Temperatur unter verschiedenen Drucken befolgen muss. Für jenen stark comprimirten Zustand, wobei $\frac{da}{dp}$ und $\frac{d^2a}{dpdt}$ zugleich verschwinden, hat man $\frac{dc}{dt} = 0$ und $\frac{d^2c}{dt^2} = 0$; hier fallen also ein Maximum und ein Minimum von c zusammen. Für grösseren Druck bleibt $\frac{dc}{dt}$ selbst als Minimum positiv. Für kleineren Druck ist dieser Quotient als Minimum negativ und folglich gibt es zwei Temperaturen, wobei $\frac{dc}{dt} = 0$ wird; bei der tieferen ist $\frac{d^2c}{dt^2}$ negativ und c ein Maximum, bei der höheren ist $\frac{d^2c}{dt^2}$ positiv und c ein Minimum. Mit Abnahme des Druckes rückt das Maximum von c auf immer tiefere, das Minimum auf immer höhere Temperaturen fort; sobald der Druck dem kritischen gleich wird, fällt das Maximum, welches dann unendlich gross ist, mit der kritischen Temperatur zusammen, während das Minimum bei einer Temperatur hoch ober der kritischen eintritt. Für Drucke unter dem kritischen geht das Minimum der Zusammendrückbarkeit auf noch höhere Temperaturen fort.

Drückt man ein Gas bis zu einem Maximum von a zusammen, wodurch $\frac{dc}{dt} = 0$ wird, so ist c dabei ein Maximum oder ein Minimum, je nachdem jenes Maximum von a mit steigender Temperatur auf grösseren oder auf kleineren Druck fort-

[1] Diese Sitzungsberichte. Band XCVI, S. 61.

rückt. Bei Äthylen ist für gewöhnlich ersteres, bei Wasserstoff letzteres der Fall; bei diesem Gase tritt also wegen der tiefen Lage seines kritischen Punktes das Minimum der Zusammendrückbarkeit unter einem mässig starken Drucke schon bei gewöhnlicher Temperatur ein.

§. 3. Man denke sich ein Gas unter einem den kritischen nur wenig übersteigenden Drucke im entsprechenden Minimum von c befindlich, wo also $\frac{da}{dp} = 0$ ist. Lässt man von da aus die Temperatur immer tiefer sinken, so wächst der genannte Quotient auf einer weiten Strecke zuerst, erreicht ein starkes Maximum, nimmt dann schnell ab und wechselt bei einer der kritischen schon nahen Temperatur, wo c ein Maximum ist, das Vorzeichen; negativ geworden, nimmt derselbe zunächst noch schnell ab, erreicht bald ein starkes Minimum, nach dessen Überschreitung er zunimmt, sich so von neuem mehr und mehr der Nulle nähernd, und man sieht, dass bei weit genug fortgesetzter Temperaturerniedrigung endlich wieder $\frac{da}{dp} = 0$ und somit a für constante Temperatur ein Maximum wird. Dann ist zugleich $\frac{dc}{dt} = 0$ und c für constanten Druck ein Minimum, welches dem flüssigen Zustande angehört und, wie das dem Gaszustande angehörige obere Minimum, mit dem entsprechenden Maximum von a durch stärkeren Druck auf niedrigere Temperaturen fortrückt. Für das Wasser,[1] dessen kritische Temperatur besonders hoch liegt, fällt dieses Minimum nach Pagliani und Vicentini bei gewöhnlichem Drucke auf ungefähr 63°; für andere Flüssigkeiten lässt der Gang ihrer Zusammendrückbarkeit ober 0° den Eintritt eines Minimums unter 0° erwarten, bis wohin dieselben in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden sind. Es muss jedoch bemerkt werden, dass, weil jede Flüssigkeit durch Erkalten bei einem gewissen Punkte unter Modification ihrer Structur erstarrt,

[1] Dass der Ausdehnungscoëfficient des Wassers bei niedriger Temperatur durch starken Druck ein Maximum erreicht, wobei der Einfluss der Temperatur auf die Zusammendrückbarkeit verschwindet, wird durch Amagat's neueste Versuche bestätigt. Ein Druck von 3000 Atmosphären schiebt hienach das Minimum der Zusammendrückbarkeit um 60° abwärts.

auch der Fall möglich scheint, dass der Erstarrungspunkt höher liegt als derjenige, wo die bezügliche Flüssigkeit als solche das Minimum ihrer Zusammendrückbarkeit erreichen würde.

Für Drucke zwischen dem kritischen und einer gewissen oberen Grenze hat die Zusammendrückbarkeit einer Substanz in ihrem ganzen Verlaufe bei veränderlicher Temperatur, wie sich ergeben hat, zwei Minima mit einem Maximum dazwischen, welches im Falle des kritischen Druckes unendlich gross ist, aber durch Compression sich schnell abschwächt und auf höhere Temperaturen fortrückt, um schliesslich mit dem gleichzeitig nach unten rückenden oberen Minimum zusammenzufallen. Überschreitet der Druck diese Grenze, so nimmt die Zusammendrückbarkeit von ihrem tief liegenden Minimum an bei steigender Temperatur fortwährend, und zwar zuerst mit wachsender, zwischen dem Maximum und dem Minimum von $\frac{da}{dp}$ mit abnehmender und weiterhin wieder mit wachsender Geschwindigkeit zu.

Wie man sieht, muss der Differentialquotient $\frac{d^2c}{dt^2}$, da er bei niedriger und hoher Temperatur positiv und nur in dem Intervalle zwischen dem Maximum und dem Minimum von $\frac{da}{dp}$ negativ ist, innerhalb desselben ein Minimum haben. Im Falle des kritischen Druckes ist dieses Minimum negativ unendlich gross und jenes Intervall unendlich klein; für grössere Drucke erweitert sich letzteres, während ersteres sich rasch abschwächt. Indem aber so das Minimum von $\frac{d^2c}{dt^2}$ sich allmälig der Nulle nähert, muss auch das Temperatur-Intervall zwischen dem Maximum und dem Minimum von $\frac{da}{dp}$ schliesslich wieder kleiner werden und, sobald $\frac{d^2c}{dt^2}$ als Minimum $= 0$ wird, völlig verschwinden; das Maximum und das Minimum von $\frac{da}{dp}$ fallen dann wieder zusammen. Überschreitet der Druck die bezügliche Höhe, so bleibt $\frac{d^2c}{dt^2}$ bei allen Temperaturen positiv, die Zusammendrückbarkeit nimmt also von ihrem Minimum an nicht nur fortwährend mit

der Temperatur zu, sondern es wird nun auch die Geschwindigkeit dieser Zunahme ohne Unterbrechung grösser.

§. 4. Der soeben abgeleitete Satz, wonach der Quotient $\frac{d^2c}{dt^2}$ bei hinreichend starker Compression für jede Temperatur positiv ausfällt, führt unmittelbar zu einer den Gang der Wärmeausdehnung betreffenden Folgerung, welche, weil sie eine Vergleichung mit den Ergebnissen der bezüglichen Versuche gestattet, hier noch Platz finden mag.

Erwärmt man eine Flüssigkeit bei einem dem kritischen gleichen Drucke, so wird ihr Ausdehnungscoëfficient a mit Erreichung der kritischen Temperatur unendlich gross und ein Maximum. Verstärkt man den Druck, so erhält das Maximum von a, für welches $\frac{da}{dt} = 0$ ist, einen endlichen Werth und fällt auf eine höhere Temperatur. Lässt man p und t so miteinander wechseln, dass immer $\frac{da}{dt} = 0$ bleibt, so muss die Bedingung

$$\frac{d^2a}{dt^2}\,dt + \frac{d^2a}{dp\,dt}\,dp = 0$$

erfüllt sein, wofür man, weil

$$\frac{d^2a}{dp\,dt} = -\frac{d^2c}{dt^2}$$

ist, auch schreiben kann:

$$\frac{d^2a}{dt^2}\,dt - \frac{d^2c}{dt^2}\,dp = 0.$$

Wie man sieht, rückt das Maximum von a mit steigendem Drucke auf höhere Temperaturen fort, solange dabei $\frac{d^2c}{dt^2}$ negativ bleibt. Da dieser Quotient aber, wenn er negativ ist, nach dem Vorigen bei Compression in jedem Falle endlich sein Vorzeichen wechselt, so muss auch für $\frac{da}{dt}$ bei einem gewissen Drucke $\frac{d^2c}{dt^2} = 0$ werden; die entsprechende Temperatur ist die höchste, auf welche das Maximum von a fallen kann. Bei stärkerem

Drucke wird $\frac{d^2c}{dt^2}$ positiv und das Maximum von a geht folglich dann wieder auf tiefere Temperaturen herab. Für Temperaturen zwischen der kritischen und einer oberen Grenze gibt es demnach jedesmal zwei den kritischen übersteigende Drucke, bei welchen $\frac{da}{dt} = 0$ und zwischen welchen dieser sonst negative Quotient positiv ist, wogegen für höhere Temperaturen sein bezügliches Maximum negativ bleibt.

Dieser Schluss ist bereits thatsächlich verificirt. — Nach Amagat[1] tritt für Äthylen das Maximum von a bei 30^m zwischen 20° und 40° ein und rückt mit steigendem Drucke auf höhere Temperaturen fort, bis es bei 200^m zwischen 80° und 100° fällt; bei weiterer Compression geht dasselbe umkehrend auf tiefere Temperaturen herab und fällt bei 320^m wieder, wie bei 80^m, zwischen 40° und 60°. Für die Kohlensäure ist der Lage ihres kritischen Punktes gemäss offenbar sowohl die höchste Temperatur, welche a zum Maximum macht, als auch der entsprechende Druck bedeutend höher als bei Äthylen, und es ist daher begreiflich, dass für dieselbe die nur bis 100° und 320^m reichenden Versuche von Amagat die Umkehrung des Ganges des Maximums von a noch nicht ersichtlich machen.

Für Wasserstoff ist der experimentelle Werth von $\frac{da}{dt}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur (17°) für jede Compression entschieden negativ; bei diesem Gase muss daher die höchste Temperatur, durch welche a ein Maximum werden kann, tief unterhalb 17° liegen.

Für Sumpfgas und Stickstoff ist die in Rede stehende Temperatur jedenfalls höher als bei Wasserstoff, aber niedriger als bei Äthylen, und scheint der unteren Grenze der bezüglichen Versuchstemperaturen nahe zu kommen.

Ein Umstand verdient noch hervorgehoben zu werden. Das durch Erwärmung erreichte Maximum von a fällt desto kleiner aus, je grösser der obwaltende Druck wird. Hieraus folgt und

[1] Wied. Beibl., Bd. V, S. 420.

die Versuche zeigen es, dass ober dem kritischen Punkte für

$$\frac{da}{dt} = 0 \text{ stets } \frac{da}{dp} < 0$$

ist, dass also der Ausdehnungscoëfficient, wenn er durch Wärme ein Maximum ist, durch Druck abnimmt. Wie man leicht sieht, muss daher in dem Zustande, wobei das Maximum von a für constanten Druck auf die höchste Temperatur fällt, diese nothwendig niedriger sein als in demjenigen Zustande, wobei das Maximum von a für constante Temperatur auf den höchsten Druck fällt. In der That scheinen alle von Amagat untersuchten Gase dieser Bedingung zu entsprechen.

Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt.

Von Dr. **Gottlieb Adler**,
Privatdocent an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1887.)

Die gewöhnliche Methode zur Berechnung der mechanischen Kraftwirkung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt, hat zur Grundlage den Ausdruck für die Gesammtenergie eines Systems von Conductoren; sie ist mithin nur verwendbar für den, wenn auch wichtigsten, so doch immerhin nur besonderen Fall, dass die mechanische Kraftwirkung auf den Conductor durch andere Conductoren verursacht wird.

Von vorneherein ist aber die Nothwendigkeit dieser Beschränkung durchaus nicht einzusehen; es ist nicht abzusehen, warum die mechanische Kraftwirkung, die ein Conductor in einem elektrischen Felde erfährt, nicht ganz unabhängig davon sollte berechnet werden können, welchen Ursprungs jene elektrischen Kräfte auch sind, die das elektrostatische Feld constituiren.[1]

Eine derartige Berechnungsmethode soll nun in vorliegender Arbeit entwickelt werden. Zur Grundlage dient auch ihr ein Aus-

[1] Eine derartige Methode würde sich daraus ergeben, dass, wie Thomson zuerst gefunden, an allen Punkten der Oberfläche eines Conductors eine Spannung vom Betrage $2\pi\sigma^2$, wo σ die Dichte im bezüglichen Punkte ist, normal noch auswärts besteht. Führt man auf Grundlage dieser Formel die Berechnung für die Kraftwirkung eines elektrischen Punktes auf eine von ihm influencirte leitende Kugel, so führt sie ohne Schwierigkeit zu dem bekannten Resultate. Für die Berechnung der mechanischen Kraftwirkung zweier Kugeln aufeinander stösst aber diese Methode auf kaum zu überwindende analytische Schwierigkeiten, was diese Methode für den angestrebten Zweck nicht wohl geeignet erscheinen lässt.

druck für die Energie, aber nicht der Ausdruck der Gesammtenergie des elektrischen Feldes, sondern die Energie der Ladung speciell desjenigen Conductors, für welchen die Kraftwirkung, die er im elektrostatischen Felde erfährt, berechnet werden soll.

Hergeleitet wird dieser Ausdruck für die Energie, nach einem zuerst von Thomson eingeschlagenen Verfahren, als Gesammtbetrag der Arbeit, die von aussen her aufgewendet werden muss, um die Ladung des Conductors in ihrem schliesslichen Betrage und ihrer endgiltigen Vertheilung an der bezüglichen Stelle des elektrischen Feldes zu erzielen. Man darf dann mit aller Strenge schliessen, dass jede Veränderung dieses Ausdruckes der Energie für eine Verschiebung des Conductors im elektrischen Felde die Arbeit ergeben wird, die zu eben dieser Verschiebung von aussen her aufzuwenden ist und dass somit der negative Differentialquotient der Energie nach irgend einer Richtung die mechanische Kraft angibt, die der Conductor nach derselben erfährt.

Als Beispiele für die Verwendbarkeit dieser Methode und insbesondere um zu zeigen, wie die Rechnung in speciellen Fällen sich erledigt, habe ich die mechanische Kraftwirkung, die eine leitende, elektrisch geladene, isolirte Kugel von einem Punkte ausserhalb und jene, die sie von einer zweiten in gleichen Verhältnissen befindlichen Kugel erfährt, gewählt. Die Lösung des ersteren Problems ergibt sich einerseits minder einfach als die Thomson'sche durch elektrische Bilder, andererseits aber viel einfacher als die Maxwell'sche,[1] welche gleichfalls die Anwendung dieser letzteren vermeidet.

Überraschend einfach hingegen erledigt sich nach der in vorliegender Arbeit entwickelten Berechnungsweise das zweite Problem, das der mechanischen Kraftwirkung, die eine leitende, isolirte, elektrisch geladene Kugel von einer zweiten eben solchen erfährt.

Die völlige Übereinstimmung der nach diesem Rechnungsverfahren gefundenen Lösung mit jener, die sich nach der

[1] Maxwell hat die ursprüngliche Darstellung dieser Aufgabe nach Thomson's Bildermethode, wie sie sich in der ersten Auflage seines Werkes findet, in der zweiten Auflage desselben durch eine andere ersetzt, wo er sie (s. Lehrb. der Elektricität, §. 160) als Anziehung einer leitenden Kugel durch eine zweite, aber unendlich kleine löst.

Maxwell'schen Methode ergibt, hat mich, als Ursache dieser Übereinstimmung auf eine merkwürdige, ganz allgemein giltige Relation geführt, welche die Potentialwerthe auf den einzelnen Conductoren eines elektrischen Systems vor und nach Einführung eines neuen Conductors mit einander verknüpft, und im Besonderen angibt, um wieviel das Potential eines isolirten Conductors durch Einführung eines zweiten ansteigt.

§. 1. Herleitung des Ausdruckes für die Energie der Ladung eines Conductors im elektrostatischen Felde.

Es mag zunächst der Ausdruck für die Energie jenes elektrostatisch geladenen Conductors $\mathfrak{C}$, für welchen die Kraft, die er im elektrostatischen Felde erfährt, berechnet werden soll, hergeleitet werden. Ich will diesen Ausdruck berechnen als Gesammtbetrag der Arbeit, welche gegen die sämmtlichen, die ursprünglich vorhandenen, wie gegen jene elektrischen Kräfte, die erst während der allmäligen Ladung des Conductors $\mathfrak{C}$ auftreten, geleistet werden muss, um eben diese Ladung in ihrem schliesslichen Betrage herzustellen.

Hiezu zerlege ich die Gesammtheit der wirksamen elektrischen Kräfte in zwei Theile. Das Potential des ersten Theiles dieser Kräfte, — ich will es mit Φ bezeichnen, — soll jenes Potential sein, wie es in allen Theilen des elektrischen Feldes vor Einführung des Conductors $\mathfrak{C}$ geherrscht hat, ein Potential, welches somit lediglich herrührt von der Gesammtheit der ursprünglich vorhandenen elektrischen Massen.

Den Vorgang der Ladung des Conductors $\mathfrak{C}$ denke man sich, dem von Thomson[1] und Maxwell[2] zuerst gebrauchten Verfahren entsprechend, als einen allmäligen, von Null bis zum schliesslichen Betrage ansteigenden. Es werden dann zu den ursprünglichen elektrischen Kräften, deren Potential oben mit Φ bezeichnet worden, noch andere elektrische Kräfte hinzutreten, welche herrühren einerseits von den in den Conductor $\mathfrak{C}$ gebrachten elektrischen Massen, andererseits von denjenigen elektrischen

---

[1] Thomson, Mathem. and physical papers, vol. I, art. 61, p. 529.

[2] Maxwell, Lehrb. d. Elektricität u. Magnetismus, §. 84, 85.

Ladungen, welche durch diese letzteren in den ursprünglich vorhanden gewesenen Trägern der elektrischen Massen influencirt werden.

Eines werden wir von diesen elektrischen Kräften, wie sie in jedem Augenblicke der allmälig erfolgenden Ladung herrschen, aussagen können. Ist die Flächendichte der Ladung des Conductors $\mathfrak{C}$ in allen Punkten seiner Oberfläche gleichmässig derselbe Bruchtheil $\theta\sigma$ ihres schliesslichen Betrages σ, dann ist das Potential des ganzen zweiten Theiles der elektrischen Kräfte in diese Augenblicke der Bruchtheil $\theta\mathfrak{V}$ seines schliesslichen Betrages $\mathfrak{V}$, wie unmittelbar aus der Proportionalität des Potentials mit denjenigen Massen, denen es seine Entstehung verdankt, hervorgeht. — Dieses Potential tritt zu dem unveränderlichen Potential Φ hinzu, und es ist somit das in jenem Augenblicke des Vorganges der successiven Ladung, wo die Flächendichte in allen Punkten der Conductoroberfläche von $\mathfrak{C}$ den Bruchtheil $\theta\sigma$ ihres schliesslichen Betrages erreicht hat, wirksame Gesammtpotential $\Phi + \theta\mathfrak{V}$.

Um nun gegen die Wirkung dieses Potentials die Flächendichte in jedem Oberflächenelemente $d\omega$ des Conductors von σ auf $(\theta+d\theta)\sigma$ zu erhöhen, ist nach der Definition des elektrostatischen Potentials als Betrag der Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die elektrische Masse 1 aus der Unendlichkeit an die bezügliche Stelle des elektrischen Feldes zu bringen, die Arbeit erforderlich $(\Phi+\theta\mathfrak{V})\sigma\, d\theta\,.\,d\omega$ und um in allen Punkten der Oberfläche des Conductors $\mathfrak{C}$ die Ladung in ihrem schliesslichen Betrage herzustellen, ist somit ein Aufwand von Arbeit erforderlich, deren Betrag

$$E_{\mathfrak{C}} = \int\int_0^1 (\Phi+\theta\mathfrak{V})\sigma\, d\theta\, d\omega$$

ist, wo die zweite Integration über alle Oberflächenelemente des Conductors $\mathfrak{C}$ zu erstrecken ist. Durch Ausführung der Integration nach θ ergibt sich hieraus

$$E_{\mathfrak{C}} = \int\left(\Phi + \frac{1}{2}\,\mathfrak{V}\right)\sigma\, d\omega.$$

Führt man an Stelle von $\mathfrak{V}$ das schliesslich herrschende Gesammtpotential

$$V = \Phi+\mathfrak{V}$$

ein, so ergibt sich $\mathfrak{V} = V - \Phi$ und

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{1}{2}\int \Phi \sigma \, d\omega + \frac{1}{2}\int V \sigma \, d\omega .$$

Nun ist aber V constant für die ganze Oberfläche eines Conductors und man erhält somit, wenn man

$$\int \sigma \, d\omega = M$$

setzt, wo M die — unveränderliche — Gesammtladung des Conductors $\mathfrak{C}$ bezeichnet,

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{1}{2}\int \Phi \sigma \, d\omega + \frac{1}{2} MV. \qquad \text{I)}$$

Die Integrationsconstante, die das erste Integral einführt, ist gleich Null zu setzen, da, wie unmittelbar ersichtlich, $E_{\mathfrak{C}}$ gleichzeitig mit Φ und V verschwindet.

Ist im Besonderen die auf dem Conductor $\mathfrak{C}$ befindliche Gesammtladung $M = o$, derselbe also lediglich mit influenzirter Elektricität geladen, dann ist

$$E_{\mathfrak{C}'} = \frac{1}{2}\int \Phi \sigma \, d\omega. \qquad \text{I')}^{1}$$

Der im Vorstehenden abgeleitete Ausdruck I) für die Energie der Ladung eines Conductors im elektrostatischen Felde gilt, wie aus dem eingeschlagenen Beweisgange ersichtlich, lediglich für den Fall eines isolirten, d. h. eines auf constanter Ladung erhaltenen Conductors. Er gilt dann aber ganz unabhängig von Natur und Ursprung jener elektrischen Kräfte, welche das elektrische Feld, in das der Conductor gebracht worden, bilden,

---

[1] In einer früheren Arbeit über die Energie eines magnetisch, resp. diëlektrisch polarisirten Systems (Wiener Sitzber. Bd. XCII, S. 1445) habe ich als Ausdruck für diese das über die Ausdehnung des polarisirten Körpers erstreckte Integral gefunden

$$E = -\,{}^1/_2 \int (F\xi + G\eta + H\zeta) d\tau,$$

wo $F = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}$, $G = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}$, $H = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}$ waren, und ξ, η, ζ die geweckten magnetischen, resp. elektrischen Momente bezeichneten. Da in diesem Ausdruck die Dielektricitätsconstante gar nicht eintritt, muss er auch für den

mag nun das Potential Φ derselben von den Ladungen anderer Conductoren, oder von irgendwie anders vertheilten elektrischen Massen herrühren.

Da der Ausdruck für die Energie des Conductors $\mathfrak{C}$ hergeleitet worden ist als Gesammtbetrag der Arbeit, die von aussen her gegen die sämmtlichen elektrischen Kräfte aufgewendet werden muss, um die Ladung des Conductors in ihrem schliesslichen Betrage und ihrer endgiltigen Vertheilung an der bezüglichen Stelle des elektrischen Feldes zu erzielen, so darf mit aller Strenge geschlossen werden, dass jede Zunahme im Werthe des Ausdruckes I) für irgend eine Verschiebung des Conductors im elektrostatischen Felde die Arbeit darstellt, welche zur Ausführung derselben von aussen her aufzuwenden ist.

Es stellt somit der negative Differentialquotient des Ausdruckes I), genommen nach irgend einer Coordinate, die Kraft dar, welche der Conductor $\mathfrak{C}$, als starr betrachtet, nach dieser Richtung im elektrostatischen Felde erfährt. Als specielle Beispiele für diese Berechnungsmethode der mechanischen Kraftwirkung auf einen Conductor mögen im Folgenden behandelt werden die mechanische Kraftwirkung, die eine isolirte, leitende, elektrisch geladene Kugel durch einen elektrischen Punkt, und jene, die sie von einer zweiten in gleichen Verhältnissen befindlichen Kugel erfährt.

Grenzfall, für Conductoren, gelten. Wendet man nun auf diesen Ausdruck den Green'schen Integralsatz an, und beachtet, dass im Innern eines homogenen Körpers $\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0$ ist, an der Oberfläche desselben aber, wenn l, m, n die Richtungscosinus der Normale an der bezüglichen Stelle bezeichnen, $l\xi + m\eta + n\zeta = \sigma$ ist, wo σ die an dieser Stelle zu Tage tretende Flächendichte ist, so ergibt sich der im Texte als I') bezeichnete Ausdruck für die Energie der Ladung eines Conductors. Es war dies jener Weg, der mich zu demselben geführt hat. Ich muss jedoch hinzufügen, dass der Ausdruck I) für die Energie $E_{\mathfrak{C}}$ genau die Hälfte des von Gauss in seiner Abhandlung „Über die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkender Kräfte" (Werke, Bd. V, S. 232, §. 31) aufgestellten Integrals $\Omega = \int (V - 2U)\, m\, ds$ ist, von dem er nachweist, dass es für den Fall auf dem Conductor eingetretenen Gleichgewichts ein Minimum ist. Hierin ist V mit dem im Texte mit $\mathfrak{V}$ bezeichneten, U mit $-\Phi$, m mit σ, ds mit $d\omega$ identisch.

§. 2. Mechanische Kraftwirkung eines elektrischen Punktes auf eine leitende, isolirte, elektrisch geladene Kugel.

Steht eine Kugel vom Radius a unter dem Einflusse eines elektrischen Punktes, in dem die Masse e concentrirt ist, und der ausserhalb derselben in der Entfernung c von ihrem Mittelpunkte sich befindet, dann ladet sich die Kugel durch Influenz mit Elektricität, deren Dichte, wenn die Kugel zur Erde abgeleitet, ihr Potentialniveau also auf dem Werthe Null erhalten wird, für jeden ihrer Punkte gegeben ist durch

$$\sigma' = -\frac{e(c^2 - a^2)}{4\pi a r^3},$$

wo r die Distanz des bezüglichen Punktes vom elektrischen Punkte e bezeichnet.

Hat jedoch das Potentialniveau der Kugel einen von Null verschiedenen Werth V, dann tritt zur obigen Elektricitätsvertheilung σ' eine über die Kugel gleichmässige Vertheilung der Elektricitätsmenge Va hinzu, so dass die Flächendichte allgemein gegeben ist durch die Formel

$$\sigma = \frac{V}{4\pi a} - \frac{e(c^2 - a^2)}{4\pi a}\frac{1}{r^3}. \qquad 1)$$

Die Gesammtladung M der Kugel und ihr Potentialniveau V sind mit einander verknüpft durch die Gleichungen

$$M = aV - \frac{ae}{c}, \qquad V = \frac{M}{a} + \frac{e}{c}. \qquad 2)$$

Diese Bestimmungsstücke reichen völlig aus, die Energie $E_{\mathfrak{C}}$ der Kugel unter dem Einflusse des elektrischen Punktes und damit die Anziehung, die sie erfährt, zu berechnen.

Es ist

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{1}{2}\int \Phi\sigma\, d\omega + \frac{1}{2}MV,$$

das Integral erstreckt über die Kugeloberfläche, und Φ ist das Potential der elektrischen Kräfte, wie es vor Einführung des Conductors $\mathfrak{C}$ geherrscht hat, also in unserem Falle

$$\Phi = \frac{e}{r},$$

wo r, wie oben, die Distanz des bezüglichen Punktes der Kugeloberfläche vom elektrischen Punkte e bedeutet.

Es ergibt sich somit

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{e}{2}\int\frac{\sigma\, d\omega}{r} + \frac{1}{2}MV \quad [1]$$

Führen wir Polarcoordinaten, die Länge und Breite auf der Kugel, θ und φ, ein, setzen also

$$d\omega = a^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi, \qquad r^2 = a^2 + c^2 - 2ac\cos\theta, \qquad 3)$$

so ist r und damit σ von φ unabhängig, daher die Integration nach φ unmittelbar ausführbar, und man erhält

$$E_{\mathfrak{C}} = \pi a^2 . e\int_0^{\pi}\frac{\sigma \sin\theta\, d\theta}{r} + \frac{1}{2}MV,$$

---

[1] Ungleich einfacher, als sie im Texte geführt ist, lässt sich die Berechnung von $E_{\mathfrak{C}}$ erreichen, wenn man die Thomson'schen elektrischen Bilder einführt. Es ist nämlich der erste Posten im Ausdrucke für $E_{\mathfrak{C}}$ $\int\frac{\sigma\, d\omega}{r}$, nichts Anderes als das Potential der Ladung der Kugel im Punkte e. Nun ist nach der Theorie der elektrischen Bilder für Punkte ausserhalb der Kugel dieses Potential gleichwerthig mit dem Potential eines elektrischen Punktes von der Ladung $M + \frac{ea}{c}$ im Mittelpunkte der Kugel und eines elektrischen Punktes mit der Ladung $-\frac{ea}{c}$ in der Entfernung $\frac{a^2}{c}$ vom Mittelpunkte, oder

$$c - \frac{a^2}{c} = \frac{c^2 - a^2}{c}$$

vom Punkte e. Mithin ist

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{e}{2}\left[\frac{M}{c} + \frac{ea}{c^2} - \frac{ea}{c^2 - a^2}\right] + \frac{1}{2}MV$$

und wenn man aus der Relation 2) für V seinen Werth einführt,

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{e}{2}\frac{M}{c} - \frac{e^2 a^3}{2c^2(c^2-a^2)} + \frac{M^2}{2a} + \frac{eM}{2c} = \frac{eM}{c} - \frac{e^2 a^3}{2c^2(c^2-a^2)} + \frac{M^2}{2a},$$

identisch mit dem im Texte unter Umgehung der elektrischen Bilder gefundenen Ausdrucke I[a]).

Ersetzt man in bekannter Weise die Integration nach θ durch die nach r, so hat man zu Folge der Relation 3)

$$r\,dr = ac\sin\theta\,d\theta$$

und somit

$$\frac{\sin\theta\,d\theta}{r} = \frac{dr}{ac},$$

und hat als Integrationsgrenzen die Werthe, die r für $\theta = 0$ und $\theta = \pi$ annimmt, einzuführen

$$r_0 = c - a \quad \text{und} \quad r_\pi = c + a. \tag{4}$$

Somit ergibt sich, wenn man schliesslich für σ seinen Werth aus 1) einsetzt,

$$E_\mathfrak{E} = \frac{eV}{4c}\int_{r_0}^{r_\pi} dr - \frac{e^2(c^2-a^2)}{4c}\int_{r_0}^{r_\pi}\frac{dr}{r^3} + \frac{1}{2}MV.$$

Berücksichtigt man, dass nach 4)

$$r_\pi - r_0 = 2a \text{ und } \frac{1}{r_\pi^2} - \frac{1}{r_0^2} = \frac{1}{(c+a)^2} - \frac{1}{(c-a)^2} = \frac{4ac}{(c^2-a^2)^2}$$

ist, so ergibt sich

$$E_\mathfrak{E} = \frac{e\,a\,V}{2\,c} - \frac{e^2\,a}{2(c^2-a^2)} + \frac{1}{2}MV.$$

In diesem Ausdrucke für $E_\mathfrak{E}$ ist, da dessen Giltigkeit nur für isolirte Conductoren besteht, V durch M auszudrücken; geschieht dies nach der Relation 2), so ergibt sich

$$E_\mathfrak{E} = \frac{eM}{2c} + \frac{e^2\,a}{2\,c^2} - \frac{e^2\,a}{2\,(c^2-a^2)} + \frac{M^2}{2a} + \frac{Me}{2c},$$

so dass sich als endgiltiger Ausdruck für die Energie der leitenden Kugel ergibt

$$E_\mathfrak{E} = \frac{Me}{c} - \frac{e^2a^3}{2c^2(c^2-a^2)} + \frac{M^2}{2a}, \tag{I*}$$

Die Kraftwirkung, welche die Kugel vom elektrischen Punkte e erfährt, erfolgt somit zur Gänze nach der Richtung der Centrale c und ihr Betrag ist

$$F = -\frac{\partial E}{\partial c} = \frac{Me}{c^2} - \frac{e^2a^3(2c^2-a^2)}{c^3(c^2-a^2)^2} \tag{II*}$$

wo positive Werthe der Kraftwirkung Abstossung, negative Anziehung bedeuten; welcher Ausdruck für die Kraftwirkung identisch mit jenem Werthe sich ergibt, wie er nach anderen Berechnungsmethoden gefunden worden.[1]

§. 3. Übersicht über die Formeln für Elektricitätsvertheilung und Potentialniveau auf zwei isolirten, elektrisch geladenen Kugeln unter ihrer gegenseitigen Influenz.

Um die Kraftwirkung, welche eine isolirte leitende Kugel von einer zweiten eben solchen erfährt, zu berechnen, wird es zunächst nothwendig sein, die Formeln für die Elektricitätsvertheilung auf denselben, und für das Potentialniveau, auf dem sie in ihrer gegenseitigen Beeinflussung stehen, aufzustellen. Ich folge hiebei jenem Verfahren, welches Maxwell[2] in weiterer Ausführung der zuerst von Gauss[3] gegebenen Methode durchgeführt hat. Es bezeichnen u_i und u_a das Potential der schliesslichen Elektricitätsvertheilung auf der ersten Kugel vom Radius a auf Punkte innerhalb, bezüglich ausserhalb ihrer Oberfläche, ebenso U_i und U_a das Potential der schliesslichen Elektricitätsvertheilung der zweiten Kugel vom Radius b auf Punkte innerhalb, bezüglich ausserhalb ihrer Oberfläche.

Entwickelt man u_i nach den zonalen Kugelfunctionen P, deren Axe die Centrale beider Kugeln ist, so ergibt sich

$$u_i = \frac{A}{a} + A_1 P_1 \frac{r}{a^2} + A_2 P_2 \frac{r^2}{a^3} + \ldots\ldots + A_m P_m \frac{r^m}{a^{m+1}} + \ldots., \quad 1^a)$$

wo r die Distanz eines Punktes vom Mittelpunkte der ersten Kugel und P_m bekanntlich der Coëfficient von h^m in der Entwicklung von $(1 - 2\mu h + h^2)^{-\frac{1}{2}}$ nach Potenzen von h ist.

Bekanntlich ist sodann u_a gegeben durch die entsprechende Entwicklung

$$u_a = \frac{A}{r} + A_1 P_1 \frac{a}{r^2} + A_2 P_2 \frac{a^2}{r^3} + \ldots\ldots A_m P_m \frac{a^m}{r^{m+1}} + \ldots \quad 1^b)$$

---

[1] S. Thomson, Reprint of papers on elektrostatics and magnetism. §. 95, pag. 67 (Form. c), Maxwell. Lehrb. d. Elektricität, §. 160.

[2] S. Maxwell, l. c. §. 146.

[3] S. Gauss' Werke V, Bd. 5, S. 240.

Ebenso ist, wenn

$$U_i = \frac{B}{b} + B_1 P_1 \frac{s}{b^2} + B_2 P_2 \frac{s^2}{b^3} + \ldots\ldots + B_m P_m \frac{s^m}{b^{m+1}} + \ldots \quad 2^a)$$

ist, wo s analog die Entfernung eines Punktes vom Mittelpunkte der zweiten Kugel bedeutet, die entsprechende Entwicklung von

$$U_a = \frac{B}{s} + B_1 P_1 \frac{b}{s^2} + \ldots\ldots + B_m P_m \frac{b^m}{s^{m+1}} + \ldots\ldots \quad 2^b)$$

Aus diesen Entwicklungen der Potentialwerthe nach Kugelfunctionen, ergibt sich in höchst einfacher Weise die analoge Entwicklung der Dichtigkeitsvertheilungen σ_a und σ_b auf der ersten und zweiten Kugel. Es ist nämlich, wie sich aus 1^a, bezüglich 1^b ergibt,

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{1}{a^2} A_1 P_1 + \frac{2}{a^2} A_2 P_2 + \ldots\ldots + \frac{m}{a^2} A_m P_m + \ldots$$

$$-\left(\frac{\partial u_a}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{A}{a^2} + \frac{2}{a^2} A_1 P_1 + \frac{3}{a^2} A_2 P_2 + \ldots\ldots + \frac{m+1}{a^2} A_m P_m + \ldots$$

Hieraus folgt für die Dichte, welche mit diesen Ausdrücken durch die Relation

$$\frac{\partial u_a}{\partial r} - \frac{\partial u_i}{\partial r} = -4\pi\sigma_a$$

verknüpft ist, die Entwicklung

$$4\pi a^2 \sigma_a = A + 3A_1 P_1 + 5A_2 P_2 + \ldots\ldots + (2m+1) A_m P_m + \ldots \quad 3)$$

und ebenso ergibt sich für die Dichte der Elektricitätsvertheilung auf der zweiten Kugel die analoge Entwicklung

$$4\pi b^2 \sigma_b = B + 3B_1 P_1 + 5B_2 P_2 + \ldots\ldots + (2m+1) B_m P_m + \ldots \quad 4)$$

Die ersten Coëfficienten dieser Entwicklungen A, bezüglich B, haben eine höchst einfache Bedeutung.

Ist $d\omega_a$ ein Oberflächenelement der ersten Kugel, so ist das über die ganze Kugeloberfläche erstreckte Integral $\int \sigma_a \, d\omega_a$ die Gesammtladung der ersten Kugel. Führt man diese Integration über beide Seiten der Gleichung 3) aus, und beachtet, dass nach einer bekannten Eigenschaft der zonalen Kugelfunctionen, das

über die ganze Kugeloberfläche erstreckte Integral $\int P_n d\omega = 0$ ist, so ergibt sich die Gesammtladung der ersten Kugel gleich A, analog die Gesammtladung der zweiten Kugel gleich B. Während also A, bezüglich B nichts Anderes sind als die Totalladungen der ersten, bezüglich zweiten Kugel, sind die Bedeutungen der übrigen Coëfficienten A_m B_m nicht gleich einfache; es wird jedoch weiter unten gezeigt werden, dass sie durch A und B in linearer Weise ausgedrückt werden können.

Es erübrigt jetzt nur noch, die Werthe für das Potentialniveau der ersten und zweiten Kugel zu ermitteln.

Es ist das elektrische Gesammtpotential $V = u + U$.

Den constanten Werth, den das Gesammtpotential für die Punkte der Oberfläche und des Inneren der ersten Kugel hat, will ich mit α, ebenso das Potentialniveau der zweiten Kugel mit β bezeichnen. Es ist dann α wegen der Constanz des Potentials durch das ganze Innere des Leiters gleich jenem Werthe, den $u_i + U_a$ im Mittelpunkte der ersten Kugel besitzt, und wird somit erhalten, wenn ich in der Entwicklung 1[a] für u_i $r = 0$ und in der Entwicklung 2[b]) für U_a $s = c$ setze und die Werthe beider Reihen addire.

Auf diese Weise ergibt sich das Potentialniveau der ersten Kugel

$$\alpha = \frac{A}{a} + \frac{B}{c} + B_1 \frac{b}{c^2} + B_2 \frac{b^2}{c^3} + \ldots\ldots + B_m \frac{b^m}{c^{m+1}} + \ldots \quad 5)$$

und ebenso das Potentialniveau der zweiten Kugel

$$\beta = \frac{B}{b} + \frac{A}{c} + A_1 \frac{a}{c^2} + A_2 \frac{a^2}{c^3} + \ldots\ldots + A_m \frac{a^m}{c^{m+1}} + \ldots \quad 6)$$

§. 4. Herleitung der mechanischen Kraftwirkung, die eine leitende, elektrisch geladene, isolirte Kugel von einer zweiten eben solchen erfährt.

Die im vorigen §. in Maxwell's Darstellung aufgestellten Ausdrücke für die Elektricitätsvertheilung und das Potential, wie sie auf zwei leitenden Kugeln in Folge ihrer wechselseitigen Beeinflussung herrschen, reichen völlig aus, um den Ausdruck $E_{\mathfrak{C}}$ für die Energie einer isolirten, leitenden Kugel in Gegenwart

einer zweiten aufzustellen, und damit die mechanische Kraftwirkung zu berechnen, welche die erstere von der zweiten erfährt.

Wir haben also

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{1}{2}\int \Phi\, \sigma_a\, d\omega_a + \frac{1}{2} A\alpha \qquad \text{I}^b)$$

auszuwerthen. In diesem Ausdrucke bedeutet A die unveränderliche Gesammtladung der ersten Kugel, α das Potentialniveau, auf dem sie schliesslich sich befindet, und Φ das Potential der elektrischen Kräfte, wie es vor Einführung der ersten Kugel geherrscht hat.

Es ist also in dem vorliegenden Falle $\Phi = \frac{B}{s}$ zu setzen, wo B die unveränderliche Ladung der isolirten zweiten Kugel, s die Distanz eines ihrer Punkte vom Mittelpunkte der zweiten Kugel bezeichnet. Nach dem Carnot'schen Lehrsatze ist

$$s^2 = c^2 + a^2 - 2ac\cos\theta,$$

wo a den Radius der ersten Kugel, c die Distanz der Mittelpunkte beider Kugeln, und θ den variablen Winkel des bezüglichen Radius mit der Centrallinie bedeuten.

Die Berechnung von $\frac{1}{2}\int \Phi\, \sigma_a\, d\omega_a$ wird ungemein einfach, wenn wir $\Phi = \frac{B}{s}$ nach zonalen Kugelfunctionen entwickeln.

Es ist nämlich

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{c\left[1 - 2\frac{a}{c}\cos\theta + \left(\frac{a}{c}\right)^2\right]^{1/2}} =$$

$$= \frac{1}{c}\left[1 + P_1\frac{a}{c} + P_2\left(\frac{a}{c}\right)^2 + \ldots\ldots + P_m\left(\frac{a}{c}\right)^m + \ldots\right]$$

wo $P_1 \ldots P_m$ wie oben die zonale Kugelfunction, P_m der Coëfficient von h^m in der Entwicklung von $(1 - 2\mu h + h^2)^{-\frac{1}{2}}$ nach Potenzen von h ist.

Setzt man diese Entwicklung für $\Phi = \frac{B}{s}$ ein, so ergibt sich, wenn man für σ_a seinen Werth aus Gleichung 3) des vorigen Paragraphen einsetzt,

$$\frac{1}{2}\int \Phi\,\sigma_a\,d\omega_a = \frac{B}{8\pi a^2}\cdot\frac{1}{c}\int\Big[A+3A_1P_1+5A_2P_2+\ldots$$

$$\ldots+(2m+1)A_mP_m+\ldots\Big]\Big[1+P_1\Big(\frac{a}{c}\Big)+P_2\Big(\frac{a}{c}\Big)^2+\ldots\Big]\,d\omega_a,$$

wo die Integration über die ganze Oberfläche der ersten Kugel sich erstreckt.

Nun benütze ich die bekannte Eigenschaft der Kugelfunctionen,[1] dass das über die ganze Kugeloberfläche zu erstreckende Integral $\int P_m P_n\,d\omega = 0$ ist, wenn $m \lesseqgtr n$ ist und dass $\int P_m^2\,d\omega = \frac{4\pi a^2}{2m+1}$ ist.

Unter Benützung dieser Relationen ist die Integration unmittelbar auszuführen und man erhält

$$\frac{1}{2}\int \Phi\,\sigma_a\,d\omega_a = \frac{B}{2c}\Big[A+A_1\Big(\frac{a}{c}\Big)+A_2\Big(\frac{a}{c}\Big)^2+\ldots$$

$$\ldots+A_m\Big(\frac{a}{c}\Big)^m+\ldots\Big] \qquad \text{I}^{b'})$$

Ist die Gesammtladung der ersten Kugel $A = 0$, wie in dem Falle, wo sie lediglich mit Influenzelektricität geladen ist, dann ist I$^{b'}$) bereits der Ausdruck für die Energie $E_{\mathfrak{C}}'$.

Hat ihre Gesammtladung jedoch den Werth A, dann ist der Werth für die Energie der Ladung der ersten Kugel unter dem Einflusse der zweiten

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{B}{2c}\Big[A+A_1\Big(\frac{a}{c}\Big)+A_2\Big(\frac{a}{c}\Big)^2+\ldots+A_m\Big(\frac{a}{c}\Big)^m+\ldots\Big]+\frac{1}{2}A\alpha, \qquad \text{I}^{c})$$

oder wenn man für das Potentialniveau α seinen Werth aus 5) des vorigen Paragraphen einsetzt

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{B}{2c}\Big[A+A_1\Big(\frac{a}{c}\Big)+A_2\Big(\frac{a}{c}\Big)^2+\ldots+A_m\Big(\frac{a}{c}\Big)^m+\ldots\Big]+$$

$$+\frac{A}{2}\Big[\frac{A}{a}+\frac{B}{c}+B_1\frac{b}{c^2}+\ldots+B_m\frac{b^m}{c^{m+1}}+\ldots\Big] \qquad \text{I}^{c'})$$

---

[1] S. Maxwell, l. c. §. 138.

In diesem Ausdrucke für die Energie sind A und B die auf der ersten, bezüglich zweiten Kugel befindlichen unveränderlichen Gesammtladungen. Die übrigen Coëfficienten $A_1 \ldots A_m$ $B_1 \ldots B_m$ sind hingegen einerseits von eben diesen constanten Totalladungen A und B, anderseits aber auch von der Centraldistanz c beider Kugeln abhängige Grössen und die Kenntniss eben dieser Abhängigkeit ist zur Berechnung der mechanischen Kraftwirkung der zweiten Kugel auf die erste, die zur Gänze nach der Centrale erfolgt, $F = -\frac{\partial E}{\partial c}$ unerlässlich.

Maxwell setzt

$$A_n = \quad p_n A - q_n B$$
$$B_n = -r_n A + s_n B$$

wo die Coëfficienten p, q, r, s nur mehr von den Radien a und b beider Kugeln und ihrer Centraldistanz c abhängig sind, bezüglich ihrer expliciten Ausdrücke durch diese Grössen verweise ich auf Maxwell.

Setzt man diese Werthe für die Coëfficienten A_m B_n in den Ausdruck I[c]) für die Energie ein, so ergibt sich dieser

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{A^2}{2}[-r_1 b c^{-2} - r_2 b^2 c^{-3} - \ldots + r_m b^m c^{-(m+1)} + \ldots]$$

$$+ \frac{AB}{2}[c^{-1} + p_1 a c^{-2} + p_2 a^2 c^{-3} + \ldots\ldots + p_m a^m c^{-(m+1)} + \ldots$$
$$+ c^{-1} + s_1 b c^{-2} + s_2 b^2 c^{-3} + \ldots\ldots + s_m b^m c^{-(m+1)}]$$

$$+ \frac{B^2}{2}[-q_1 a c^{-2} - q_2 a^2 c^{-3} - \ldots\ldots q_m a^m c^{-(m+1)} + \ldots], \qquad \text{I}^{d})$$

aus welchem Ausdrucke nunmehr die mechanische Kraftwirkung $F = -\frac{\partial E_{\mathfrak{C}}}{\partial c}$ zwischen beiden Kugeln mit Leichtigkeit gefunden werden kann.

Die vorstehende Rechnung habe ich lediglich zu dem Zwecke geführt, um zu zeigen, wie in besonderen Fällen die Berechnung der Energie der Ladung eines Conductors im elektrostatischen Felde und der mechanischen Kraftwirkung, die er in diesem erfährt, zu geschehen hat.

Die vollständige Identität der auf diesem Wege gefundenen Lösung mit der von Maxwell gegebenen aber ist schon unmittelbar ersichtlich, wenn man den Ausdruck I^c für die Energie $E_{\mathfrak{C}}$ der Ladung der ersten Kugel in Gegenwart der zweiten vergleicht mit dem Ausdrucke für die Totalenergie E des von den zwei isolirten geladenen Kugeln gebildeten elektrischen Systems, welch' letztere Maxwell zur Grundlage seiner Berechnung macht.

Es ist, wie bekannt, die Totalenergie des von den zwei Kugeln gebildeten elektrischen Systems

$$E = {}^1/_2 A\alpha + {}^1/_2 B\beta,$$

wo A und B ihre Ladungen, α und β ihre Potentialniveaus bezeichnen.

Drückt man aber den ersten Posten im Ausdrucke I^c für die Energie mit Hilfe der Relation (6) des vorigen Paragraphen durch β aus, so ergibt sich

$$E_{\mathfrak{C}} = {}^1/_2 B(\beta - \frac{B}{b}) + {}^1/_2 A\alpha = E - \frac{B^2}{2b}.$$

Es unterscheidet sich somit die Energie der Ladung der ersten Kugel unter dem Einflusse einer zweiten von der elektrischen Totalenergie beider nur um eine additive Constante und mithin muss die unter Zugrundelegung des ersteren Ausdruckes im Vorstehenden geführte Rechnung zum gleichen Werthe der mechanischen Kraftwirkung führen, wie die von Maxwell unter Zugrundelegung des letzteren Ausdruckes durchgeführte Berechnung.

§. 5. Herleitung einer allgemeinen Relation für die Potentialwerthe eines Systems von Conductoren vor und nach Einführung eines neuen Conductors.

Am Schlusse des vorigen Paragraphen war als Ursache der Übereinstimmung der nach den zwei verschiedenen Methoden geführten Berechnung der mechanischen Kraftwirkung zwischen zwei elektrischen isolirten Kugeln die Relation erkannt worden,

$$E_{\mathfrak{C}} = \frac{B}{2}(\beta - \frac{B}{b}) + \frac{A\alpha}{2}.$$

Ersetze ich $E_{\mathfrak{C}}$ durch den Ausdruck I, so ergibt sich die Relation

$$E_{\mathfrak{C}} = {}^1/_2 \int \Phi \sigma_a \, d\omega_a + {}^1/_2 A\alpha = \frac{A\alpha}{2} + \frac{B}{2}(\beta - \frac{B}{b})$$

oder

$$B(\beta - \frac{B}{b}) = \int \Phi \sigma_a \, d\omega_a. \qquad \text{II } a)$$

Nun ist aber $\frac{B}{b}$ das Potentialniveau β_0, wie es auf der zweiten Kugel mit dem Radius b und der constanten Ladung B bei gleichmässiger Vertheilung der letzteren über ihre Oberfläche, wie sie vor Einführung des ersten Conductors bestand, geherrscht hat und wir erhalten so die höchst merkwürdige Relation zwischen den Potentialwerthen auf einer leitenden Kugel vor und nach Einführung einer zweiten

$$\beta - \beta_0 = \frac{1}{B} \int \Phi \sigma_a . d\omega_a. \qquad \text{II } b)$$

Es lag nun die Frage nahe, ob diese Relation eine zufällige, blos auf den Fall zweier Kugeln beschränkt sei, oder ob ihre Giltigkeit sich nicht vielmehr ganz allgemein für ein System ganz beliebig gestalteter Conductoren nachweisen lasse.

Dieser Nachweis mag nun in Folgendem nach einer Betrachtungsweise geführt werden, welche zugleich das Verhältniss zwischen dem in vorliegender Arbeit verwendeten Thomson'schen Verfahren zur Berechnung der Energie und dem gewöhnlich eingeschlagenen klar legen wird.

Es seien B, $C \ldots L$ die unveränderlichen Ladungen eines Systems von isolirten Conductoren, β_0, $\gamma_0 \ldots$, λ_0 die Potentialniveaus, auf denen sie sich im Falle eingetretener Gleichgewichtsvertheilung der elektrischen Ladungen, die ich mit σ_b, $\sigma_c \ldots$ σ_l nennen will, sich befinden.

Nun mag ein neuer, gleichfalls isolirter Conductor $\mathfrak{A}$ eingeführt werden, dessen Gesammtladung A sei, und dessen schliessliches Potentialniveau an der Stelle des elektrischen Feldes, an die er gebracht worden, α betragen möge. Dann werden in Folge seiner Einführung die übrigen Conductoren ihre Potentialniveaus geändert haben, ihre bezüglichen Werthe seien

jetzt $\beta, \gamma, \ldots \lambda$. Zu der Elektricitätsvertheilung, wie sie ursprünglich geherrscht hat, $\sigma_b \ldots \sigma_l$, wird sich jetzt in Folge der durch den Conductor $\mathfrak{A}$ endgiltig hervorgerufenen Influenz eine zweite Elektricitätsvertheilung, deren Gesammtmasse für jeden einzelnen der Conductoren wegen deren Isolirung gleich Null ist, superponiren, ich bezeichne sie mit $\sigma'_b\ \sigma'_c \ldots \sigma'_l$.

Die gewöhnliche Methode der Energie eines elektrischen Systems zu berechnen, hat zur Grundlage den Satz, dass die Energie eines elektrischen Systems unter dem Einflusse eines zweiten gleich sei der Summe der Producte aus den elektrischen Massen des ersten Systems in die Potentialwerthe, die das zweite an den bezüglichen Punkten hervorruft, und zweitens dass das Potential eines elektrischen Systems auf sich selbst die Hälfte der ebenso gebildeten Summe betrage.

Es mag nun die Frage gestellt werden: „Welchen Theil der Gesammtenergie des Systems der Conductoren bildet von dieser Auffassungsweise der Energie aus gesehen die Energie

$$E_{\mathfrak{A}} = {}^1/_2 \int \Phi \sigma_a d\omega_a + {}^1/_2 A\alpha \qquad \text{I)}$$

des neu eingeführten Conductors, und welche Posten haben somit noch hinzuzutreten, um diesen Ausdruck zum Gesammtwerthe der Energie zu ergänzen?“

$E_{\mathfrak{A}}$ enthält nun, wie unmittelbar zu übersehen, wenn wir es als $E_{\mathfrak{A}} = {}^1/_2 \int (\Phi + V) \sigma_a d\omega$ schreiben, wo V das Gesammtpotential bezeichnet:

1. Das ganze Potential der ursprünglichen Ladungen σ der übrigen Conductoren, — die von diesen hervorgerufene Potentialfunction ist Φ — auf die ganze Ladung A von $\mathfrak{A}$;
2. Das ganze Potential der Ladung A des Conductors $\mathfrak{A}$ auf sich selbst.
3. Das halbe Potential der in den übrigen Conductoren durch Influenz geweckten Elektricitätsvertheilungen σ' — ich bezeichne die Potentialfunction derselben mit φ — auf die ganze Ladung A des Conductors $\mathfrak{C}$.

Es hat also zum Ausdrucke (I) für die Energie der Ladung des neu eingeführten Conductors $\mathfrak{C}$, zu $E_{\mathfrak{A}}$ noch hinzuzutreten, um die Gesammtenergie E des Systems elektrisch geladener Conductoren zu erhalten:

I. Noch das halbe Potential von Ladung A auf dem Conductor $\mathfrak{A}$, — die Potentialfunction derselben sei u — auf die sämmtlichen influencirten Ladungen σ' der übrigen Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$.

II. Das ganze Potential der ursprünglichen Elektricitätsvertheilungen σ auf diese letzteren, die in ihnen schliesslich durch $\mathfrak{A}$ influencirten Elektricitätsvertheilungen σ'.

III. Das Potential dieser Elektricitätsvertheilungen σ' in den Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$ auf sich selbst, endlich

IV. Das Potential der ursprünglichen Elektricitätsvertheilungen σ in den Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$ auf sich selbst.

Die Summe der Posten I. II. und III. ist

$$\sum_{\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}} \left\{ \frac{1}{2} \int (u + \Phi + \varphi) \sigma' d\omega + \frac{1}{2} \int \Phi \sigma' d\omega \right\} =$$

$$= \sum_{\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}} \left\{ \frac{1}{2} \int V \sigma' d\omega + \frac{1}{2} \int \Phi \sigma' d\omega \right\},$$

wo die Summationen über die ursprünglich vorhanden gewesenen Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$ zu erstrecken sind.

Nun sind aber diese Conductoren Niveauflächen sowohl für die ursprüngliche Gleichgewichtsvertheilung der Elektricität, deren Potentialfunction Φ war, als für den nach Einführung $\mathfrak{A}$ schliesslich eintretenden elektrischen Gleichgewichtszustand, für den die schliessliche Potentialfunction V ist. Da des weiteren die Gesammtmenge der in Folge der Influenz über die ursprüngliche Elektricitätsvertheilung σ sich superponirenden σ' in Folge der Isolirung der Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$ verschwindet, also

$$\int \sigma' d\omega = 0$$

ist für jeden einzelnen dieser Conductoren, so verschwindet auch die Summe der Posten I—III.

Es ist somit, um aus $E_{\mathfrak{A}}$, der Energie der Ladung des neu eingeführten Conductors, die Totalenergie der schliesslichen Elektricitätsvertheilung in sämmtlichen Conductoren E zu erhalten, zu ersterer lediglich der Posten IV, die potentielle Energie der ursprünglichen Elektricitätsvertheilung auf den Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$ hinzuzufügen. Nun ist aber letztere,

$$E_0 = {}^1/_2 B\beta_0 + {}^1/_2 C\gamma_0 + \ldots + {}^1/_2 L\lambda_0 \qquad 2)$$

wo $BC\ldots L$ die Ladungen, $\beta_0\gamma_0\ldots\lambda_0$ die zugehörigen Potentialniveaus, wie sie vor Einführung des Conductors $\mathfrak{A}$ geherrscht haben, bezeichnen.

Analog ist die schliessliche Gesammtenergie

$$E = {}^1/_2 A\alpha + {}^1/_2 B\beta + \ldots + {}^1/_2 L\lambda, \qquad 3)$$

wo $\alpha, \beta \ldots\ldots \lambda$ die Potentialniveaus nach Einführung des Conductors $\mathfrak{A}$ bezeichnen. — Wir haben aber so eben gefunden, dass

$$E = E_{\mathfrak{A}} + E_0,$$

setzen wir hierin für $E_{\mathfrak{A}}$ E_0 und E ihre Werthe aus I) 2) und 3) ein, so ergibt sich

$${}^1/_2 A\alpha + {}^1/_2 B\beta + {}^1/_2 C\gamma + \ldots + {}^1/_2 L\lambda =$$
$$= \frac{1}{2} B\beta_0 + {}^1/_2 C\gamma_0 + \ldots + {}^1/_2 L\lambda_0 + {}^1/_2 A\alpha + {}^1/_2 \int \Phi\sigma_a d\omega,$$

woraus ganz allgemein die Relation

$$B(\beta - \beta_0) + C(\gamma - \gamma_0) + \ldots + \mathfrak{L}(\lambda - \lambda_0) = \int \Phi\sigma_a d\omega \qquad \text{II}$$

als Verallgemeinerung der am Schlusse des vorigen Paragraphen gefundenen sich ergibt.

Für den Fall zweier Conductoren setzt diese Beziehung in den Stand zu berechnen, um wie viel das Potential eines Conductors durch Einführung eines zweiten ansteigt, es ergibt sich aus II) hiefür der Werth

$$\beta - \beta_0 = \frac{1}{B} \int \Phi\sigma_a d\omega_a. \qquad \text{II}^c)$$

XXV. SITZUNG VOM 17. NOVEMBER 1887.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Ritter v. Brücke übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Bemerkungen über das Congoroth als Index, insonderheit in Rücksicht auf den Harn".

Herr Prof. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Anatomie der Mundhöhle von *Lacerta agilis*", von Herrn Prof. Dr. M. Holl in Innsbruck.
2. „Beiträge zur Flächentheorie", von Herrn Emil Waelsch, Assistenten an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Niederösterreich) vor, welches die Aufschrift trägt: „Neuerungen an Bienenstöcken".

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Grundversuche über den Einfluss der Luftbewegung auf die Transpiration der Pflanzen."

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Ferdinand Anton, Adjuncten am k. k. astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest, betitelt: „Specielle Störungen und Ephemeriden für den Planeten (114) Cassandra und (154) Bertha".

Herr Dr. Richard v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine Abhandlung: „Über die Verwerthung anatomischer Merkmale zur Erkennung hybrider Pflanzen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Osborne, W., Das Beil und seine typischen Formen in vorhistorischer Zeit. Ein Beitrag zur Geschichte des Beiles. (Mit 19 lithogr. Tafeln.) Dresden, 1887; folio.

Über die Bahn des Planeten (111) Ate.

III. Theil.

Von Dr. **J. Holetschek,**
Adjunct der k. k. Sternwarte zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1887.)

Mit dieser Abhandlung schliesse ich meine Rechnungen über den Lauf des Planeten Ate und stelle darum hier alles zusammen, was zur Weiterberechnung nothwendig ist, soweit es nicht schon in der ersten und zweiten Abhandlung (Sitzungsber. II. Abth., Bd. LXXI und LXXXVI) enthalten ist; zunächst die Störungsrechnungen bis Ende 1889, hierauf eine Revision der Normalorte aus den Erscheinungen 1873 und 1874, die Bearbeitung der Erscheinungen 1877 und 1885, und schliesslich die Ableitung neuer Bahnelemente aus allen, von 1870 bis 1885 beobachteten acht Oppositionen.

Der Planet bietet ausser seinen Ortsbestimmungen kein besonderes wissenschaftliches Interesse dar. Vor Allem ist er kein ansehnliches Object, da er nur wenig heller als 11. Grösse wird. Was seine Bahn betrifft, so hat keines der hier massgebenden Elemente (halbe grosse Axe, Excentricität und Neigung) eine bemerkenswerthe Grösse; er kann also weder dem Jupiter, noch der Erde nahe kommen, ist somit zu Massen- oder Parallaxen-Bestimmungen nicht geeignet, auch kann er nicht zu photometrischen Vergleichungen in sehr verschiedenen Entfernungen oder in sehr verschiedenen Declinationen benützt werden. Seine Umlaufszeit steht zu denen der benachbarten Planeten in keinem einfachen Verhältniss, folglich erleidet er auch keine aussergewöhnlichen Störungen. Da sonach kein Grund vorliegt, den Planeten dauernd zu verfolgen, überlasse ich die regelmässigen Vorausberechnungen der Redaction des Berliner Astronomischen Jahrbuches, die ihn schon 1880 jenen Planeten zugesellt hat, deren Bearbeitung stark eingeschränkt werden soll.

Die Störungen sind für 1870 bis 1878 nach Encke's Methode, seit April 1878 durch die Variation der Constanten berechnet, und die Hauptresultate dieser Rechnungen in der zweiten Abhandlung bis Ende 1884 mitgetheilt. Auch die Fortsetzung ist nach der Methode der Variation der Constanten gerechnet, wobei ganz wie früher für jedes Datum den extrapolirten Störungen gemäss die Elemente geändert wurden. Die Ausgangselemente sind dieselben, nämlich:

Epoche und Osculation: 1878, Juni 28·0 mittl. Zeit Berlin.

mittl. Äquin.:	1880·0	1890·0
L	285° 37′ 15″95	285° 45′ 38″22
π	109 9 40·60	109 18 2·87
ω	162 49 53·60	162 49 12·90
Ω	306 19 47·00	306 28 49·97
i	4 56 36·98	4 56 40·25

M	176° 27′ 35″35
φ	5 56 29·96
μ	848″49412
$\log a$	0·4142385

Die Störungen schliessen sich unmittelbar an die früheren an und werden hier gleich an erster Stelle mitgetheilt, und zwar zunächst die Differentialquotienten für die Jahre 1885—1889. Da in der vorigen Abhandlung für den Zeitraum 1878—1884 nur die Differentialquotienten, nicht aber die Störungswerthe selbst enthalten sind, so werden die letzteren hier für den ganzen Zeitraum 1878—1889 in ein gemeinsames Schema zusammengestellt.

Mit dem Datum 1885, Januar 2·0 wurde das Äquinoctium geändert, also der Übergang von 1880·0 auf 1890·0 gemacht. Dieser Übergang bewirkte bei den Jupiterstörungen in $40\frac{d\Omega}{dt}$ eine Änderung von +0″003, die bei der Summation in Rechnung gebracht wurde; die übrigen Störungen wurden durch den Übergang auf das neue Äquinoctium nicht geändert.

Die heliocentrischen Coordinaten der störenden Planeten sind wieder durchgehends dem Berliner Jahrbuche entnommen.

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{1047 \cdot 879}$$

Mittlere Ekliptik und Äquinoctium 1890·0.

0^h mittl. Zeit		$1600\frac{d\mu}{dt}$	$40\frac{dL}{dt}$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$40\frac{di}{dt}$
1885	Jan. 2	—4'4711	—21'102	— 53'977	+18'750	— 1'130	—1'212
	Febr. 11	2·7981	27·583	78·475	15·489	5·102	1·525
	März 23	—0·4260	30·712	117·258	10·715	10·015	1·669
	Mai 2	+1·9939	29·400	160·048	6·162	14·489	1·580
	Juni 11	3·8222	24·352	192·395	3·156	17·262	1·295
	Juli 21	4·7774	17·418	205·370	1·912	17·891	0·917
	Aug. 30	4·9472	10·388	199·034	1·841	16·730	0·547
	Oct. 9	4·5854	— 4·324	179·040	2·203	14·460	0·247
	Nov. 18	3·9401	+ 0·397	152·117	2·484	11·710	—0·034
	Dec. 28	3·1879	3·802	123·625	2·448	8·922	+0·095
1886	Febr. 6	2·4333	6·085	97·006	2·049	6·357	0·154
	März 18	1·7296	7·472	74·104	1·344	4·148	0·160
	April 27	1·0994	8·167	55·691	+ 0·424	2·347	0·129
	Juni 6	0·5485	8·338	41·861	— 0·611	— 0·963	+0·071
	Juli 16	+0·0746	8·113	32·340	1·673	+ 0·020	—0·002
	Aug. 25	—0·3282	7·591	26·652	2·691	0·634	0·082
	Oct. 4	0·6666	6·847	24·225	3·608	0·917	0·162
	Nov. 13	0·9475	5·939	24·451	4·381	0·910	0·237
	Dec. 23	1·1764	4·912	26·728	4·982	0·658	0·304
1887	Febr. 1	1·3581	3·802	30·464	5·395	+ 0·206	0·358
	März 13	1·4963	2·639	35·092	5·612	— 0·399	0·397
	April 22	1·5936	1·447	40·073	5·637	1·110	0·421
	Juni 1	1·6514	+ 0·250	44·908	5·481	1·883	0·427
	Juli 11	1·6705	— 0·932	49·138	5·169	2·670	0·415
	Aug. 20	1·6511	2·080	52·363	4·729	3·427	0·388
	Sept. 29	1·5923	3·172	54·258	4·202	4·112	0·344
	Nov. 8	1·4934	4·188	54·594	3·637	4·686	0·286
	Dec. 18	1·3533	5·107	53·268	3·089	5·116	0·217
1888	Jän. 27	1·1715	5·907	50·334	2·615	5·374	0·140
	März 7	0·9481	6·565	46·026	2·274	5.440	—0·058
	April 16	0·6848	7·060	40·773	2·115	5·306	+0·024
	Mai 26	0·3856	7·370	35·183	2·172	4·972	0·102
	Juli 5	—0·0574	7·479	30·000	2·454	4·454	0·172
	Aug. 14	+0·2899	7·370	26·000	2·938	3·781	0·230
	Sept. 23	0·6427	7·035	23·867	3·567	2·996	0·273
	Nov. 2	0·9847	6·473	24·029	4·252	2·149	0·298
	Dec. 12	1·2980	5·687	26·534	4·890	1·300	0·305
1889	Jän. 21	1·5644	4·693	30·985	5·378	— 0·507	0·294
	März 2	1·7683	3·510	36·580	5·638	+ 0·175	0·268
	April 11	1·8968	2·171	42·247	5·635	0·702	0·230
	Mai 21	1·9415	— 0·707	46·832	5·382	1·047	0·185
	Juni 30	1·8984	+ 0·839	49·316	4·941	1·202	0·137
	Aug. 9	1·7668	2·420	48.950	4·409	1·177	0·092
	Sept. 18	1·5488	3·993	45·353	3·907	1·002	0·054
	Oct. 28	1·2475	5·504	38·522	3·560	0·723	0·025
	Dec. 7	0·8663	6·901	28·796	3·488	0·399	+0·008
1890	Jän. 16	+0·4082	+ 8·129	— 16·778	— 3·798	+ 0·097	0·000

$$\hbar = \frac{1}{3501 \cdot 6}$$

Mittlere Ekliptik und Äquinoctium 1890·0.

0^h mittl. Zeit	$1600\frac{d\mu}{dt}$	$40\frac{dL}{dt}$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$40\frac{di}{dt}$
1885 Jän. 2	+0'1987	+0'020	−2'131	−0'693	+0·034	+0'036
Febr. 11	0·1492	0·228	1·530	0·534	0·074	0·022
März 23	0·0905	0·356	−0·596	0·369	0·064	0·011
Mai 2	+0·0321	0·408	+0·565	0·230	+0·023	+0·002
Juni 11	−0·0203	0·397	1·798	0·131	−0·035	−0·003
Juli 21	0·0631	0·338	2·946	0·076	0·095	0·005
Aug. 30	0·0952	0·243	3·893	0·057	0·149	0·005
Oct. 9	0·1169	+0·126	4·572	0·065	0·193	0·003
Nov. 18	0·1289	−0·002	4·969	0·088	0·222	−0·001
Dec. 28	0·1323	0·133	5·103	0·115	0·238	+0·003
1886 Febr. 6	0·1287	0·259	5·022	0·138	0·241	0·006
März 18	0·1193	0·377	4·783	0·151	0·232	0·009
April 27	0·1051	0·482	4·451	0·150	0·213	0·012
Juni 6	0·0873	0·570	4·084	0·136	0·188	0·014
Juli 16	0·0669	0·641	3·738	0·108	0·157	0·015
Aug. 25	0·0445	0·691	3·458	0·069	0·124	0·016
Oct. 4	−0·0210	0·720	3·270	−0·022	0·091	0·016
Nov. 13	+0·0030	0·728	3·198	+0·029	0·060	0·016
Dec. 23	0·0268	0·714	3·246	0·080	0·031	0·014
1887 Febr. 1	0·0499	0·679	3·409	0·127	−0·007	0·013
März 13	0·0715	0·624	3·668	0·167	+0·011	0·011
April 22	0·0909	0·550	3·990	0·195	0·024	0·009
Juni 1	0·1074	0·458	4·332	0·209	0·030	0·007
Juli 11	0·1201	0·351	4·642	0·210	0·031	0·005
Aug. 20	0·1280	0·233	4·862	0·196	0·027	0·003
Sept. 29	0·1301	−0·107	4·927	0·173	0·020	0·002
Nov. 8	0·1252	+0·022	4·776	0·144	+0·010	+0·001
Dec. 18	0·1121	0·146	4·366	0·118	0·000	0·000
1888 Jän. 27	0·0897	0·257	3·670	0·104	−0·007	0·000
März 7	0·0574	0·345	2·696	0·113	0·010	0·000
April 16	+0·0150	0·398	1·500	0·156	−0·005	0·000
Mai 26	−0·0360	0·403	+0·190	0·239	+0·007	0·000
Juli 5	0·0926	0·344	−1·083	0·361	0·028	−0·001
Aug. 14	0·1486	0·212	2·153	0·507	0·054	0·003
Sept. 23	0·1950	+0·004	2·890	0·651	0·081	0·007
Nov. 2	0·2207	−0·272	3·281	0·749	0·094	0·013
Dec. 12	0·2146	0·583	3·473	0·763	0·086	0·020
1889 Jän. 21	0·1707	0·876	3·749	0·670	+0·048	0·028
März 2	−0·0929	1·086	4·380	0·484	−0·022	0·034
April 11	+0·0035	1·162	5·445	0·256	0·115	0·038
Mai 21	0·0969	1·085	6·728	+0·051	0·210	0·037
Juni 30	0·1683	0·879	7·816	−0·086	0·285	0 033
Aug. 9	0·2071	0·598	8·345	0·145	0·326	0·026
Sept. 18	0·2136	0·299	8·152	0·147	0·328	0·018
Oct. 28	0·1944	−0·028	7·300	0·123	0·296	0·010
Dec. 7	0·1584	+0·188	5.987	0·101	0·239	0·005
1890 Jän. 16	+0·1141	+0·341	−4·468	−0·099	−0·169	−0·001

Tafel der speciellen Störungen.

Jupiter+Saturn.

Mittlere Ekliptik und Äquinoctium 1880·0.

0^h mittl. Zeit	$\Delta\mu$	$\Delta L_1+\Delta L_2$	$\Delta\pi$	$\Delta\varphi$	$\Delta\Omega$	Δi
1878 April 29	+0'29802	+0'53'34	— 5'55'97	+0'47'64	+0' 3'14	— 0'53
Mai 19	0·19585	0 40·73	3 59·61	31·98	1·51	0·28
Juni 8	+0·09569	+0 22·95	— 2 0·97	+0 15·99	+0 0·47	— 0·10
28	0·00000	0 0·00	0 0·00	0 0 00	0 0·00	0·00
Juli 18	—0·08843	—0 27·97	+ 2 3·61	—0 15·63	+0 0·05	— 0·01
Aug. 7	0·16662	1 0·62	4 10·48	30·53	0·48	0·16
27	0·23167	1 37·39	6 21·47	44·30	1·13	0·47
Sept. 16	0·28085	2 17·53	8 37·61	—0 56·58	1·76	0·95
Oct. 6	0·31187	3 0·08	10 59·97	—1 7·08	2·11	1·61
26	0·32322	3 43·92	13 29·50	15·61	1·90	2·45
Nov. 15	0·31412	4 27·85	16 6·88	22·08	+0 0·86	3·44
Dec. 5	0·28482	5 10·66	18 52·33	26·52	—0 1·22	4·56
25	0·23650	5 51·18	21 45·50	29·09	4·50	5·78
1879 Jän. 14	0·17115	6 28·39	24 45·45	30·06	9.05	7·07
Febr. 3	0·09138	7 1·45	27 50·70	29·73	14·87	8·37
23	—0·00012	7 29·73	30 59·41	28·45	21·86	9·66
März 15	+0·09953	7 52·84	34 9·45	26·55	29·87	10·90
April 4	0·20458	8 10·58	37 18·57	24·35	38·71	12·06
24	0·31225	8 22·93	40 24·54	22·12	48·14	13·11
Mai 14	0·42011	8 30·01	43 25·31	20·05	—0 57·94	14·06
Juni 3	0·52611	8 32·07	46 19·08	18·30	—1 7·87	14·89
23	0·62859	8 29·41	49 4·31	16·97	17·73	15·59
Juli 13	0·72626	8 22·39	51 39·80	16·10	27·33	16·17
Aug. 2	0·81813	8 11·41	54 4·63	15·69	36·51	16·64
22	0·90351	7 56·85	56 18·20	15·70	45·14	17·00
Sept. 11	0·98192	7 39·11	58 20·15	16·10	—1 53·11	17·27
Oct. 1	1·05307	7 18·57	60 10·35	16·80	—2 0·35	17·45
21	1·11680	6 55·60	61 48·89	17·71	6·81	17·56
Nov. 10	1·17307	6 30·53	63 16·08	18·75	12·47	17·62
30	1·22193	6 3·71	64 32·19	19·83	17·32	17·64
Dec. 20	1·26349	5 35·44	65 37·94	20·85	21·38	17·62
1880 Jän. 9	1·29792	5 6·00	66 33·96	21·73	24·67	17·57
29	1·32545	4 35·67	67 21·05	22·39	27·24	17·52
Febr. 18	1·34634	4 4·70	68 0·07	22·75	29·16	17·46
März 9	1·36090	3 33·33	68 31·97	22·76	30·49	17·41
29	1·36946	3 1·77	68 57·74	22·37	31·30	17·37
April 18	1·37239	2 30·21	69 18·40	21·56	31·67	17·35
Mai 8	1·37009	1 58·83	69 34·98	20·31	31·68	17·35
28	1·36299	1 27·80	69 48·46	18·61	31·42	17·38
Juni 17	1·35152	0 57·26	69 59·78	16·47	30·96	17·43
Juli 7	1·33615	—0 27·34	70 9·83	13·93	30·39	17·51
27	+1·31734	+0 1·85	+70 19·38	—1 11·02	—2 29·79	—17 62

0h mittl. Zeit		Δμ	$\Delta L_1+\Delta L_2$	Δπ	Δφ	Δ☊	Δi
1880 Aug.	16	+1'29557	+ 0'30'22	+70'29'12	—1' 7'78	—2'29'23	—17'75
Sept.	5	1·27131	0 57·70	70 39·59	4·27	28·76	17·91
	25	1·24503	1 24·23	70 51·23	—1' 0·54	28·45	18·09
Oct.	15	1·21719	1 49·75	71 4·34	—0 56·66	28·35	18·30
Nov.	4	1·18821	2 14·24	71 19·10	52·68	28·50	18·52
	24	1·15851	2 37·68	71 35·58	48·66	28·94	18·75
Dec.	14	1·12848	3 0·06	71 53·74	44·65	29·69	18·99
1881 Jän.	3	1·09847	3 21·39	72 13·46	40·70	30·76	19·24
	23	1·06881	3 41·68	72 34·54	36·84	32·17	19·49
Febr.	12	1·03980	4 0·96	72 56·75	33·11	33·92	19·73
März	4	1·01168	4 19·25	73 19·80	29·54	36·00	19·97
	24	0·98469	4 36·61	73 43·40	26·13	38·41	20·20
April	13	0·95902	4 53·07	74 7·25	22·89	41·12	20·41
Mai	3	0·93484	5 8·68	74 31·07	19·83	44·12	20·60
	23	0·91228	5 23·51	74 54·59	16·93	47·38	20·78
Juni	12	0·89144	5 37·61	75 17·57	14·19	50·87	20·93
Juli	2	0·87242	5 51·03	75 39·82	11·59	54·56	21·06
	22	0·85528	6 3·84	76 1·17	9·11	—2 58·41	21·16
Aug.	11	0·84006	6 16·11	76 21·50	6·73	—3 2·39	21·23
	31	0·82679	6 27·90	76 40·73	4·43	6·46	21·28
Sept.	20	0·81548	6 39·28	76 58·82	—0 2·19	10·59	21·30
Oct.	10	0·80614	6 50·30	77 15·76	+0 0·01	14·74	21·29
	30	0·79874	7 1·04	77 31·58	2·21	18·87	21·25
Nov.	19	0·79328	7 11·56	77 46·35	4·42	22·96	21·19
Dec.	9	0·78973	7 21·92	78 0·16	6·65	26·97	21·10
	29	0·78804	7 32·18	78 13·12	8·92	30·87	20·99
1882 Jän.	18	0·78818	7 42·40	78 25·37	11·26	34·64	20·85
Febr.	7	0·79012	7 52·64	78 37·06	13·67	38·24	20·69
	27	0·79379	8 2·97	78 48·35	16·17	41·66	20·51
März	19	0·79915	8 13·43	78 59·41	18·76	44·88	20·31
April	8	0·80615	8 24·08	79 10·43	21·44	47·88	20·09
	28	0·81472	8 34·97	79 21·57	24·23	50·64	19·87
Mai	18	0·82482	8 46·16	79 33·02	27·11	53·16	19·63
Juni	7	0·83637	8 57·69	79 44·96	30·09	55·43	19·38
	27	0·84933	9 9·61	79 57·54	33·16	57·45	19·13
Juli	17	0·86362	9 21·96	80 10·92	36·31	—3 59·21	18·88
Aug.	6	0·87918	9 34·79	80 25·26	39·54	—4 0·72	18·62
	26	0·89594	9 48·14	80 40·68	42·84	1·98	18·36
Sept.	15	0·91384	10 2·04	80 57·30	46·19	2·99	18·11
Oct.	5	0·93279	10 16·54	81 15·22	49·57	3·77	17·87
	25	0·95273	10 31·68	81 34·51	52·98	4·34	17·63
Nov.	14	0·97356	10 47·47	81 55·23	56·39	4·69	17·40
Dec.	4	0·99522	11 3·95	82 17·41	+0 59·79	4·86	17·18
	24	1·01761	11 21·16	82 41·07	+1 3·16	4·85	16·97
1883 Jän.	13	1·04063	11 39·11	83 6·18	6·47	4·69	16·77
Febr.	2	1·06419	11 57·82	83 32·69	9·72	4·39	16·59
	22	1·08819	12 17·32	84 0·54	12·88	3·99	16·43
März	14	1·11251	12 37·62	84 29·62	15·93	3·50	16·28
April	3	1·13703	12 58 73	84 59·79	18·86	2·94	16·15
	23	1·16162	13 20·66	85 30·89	21·65	2·33	16·03
Mai	13	+1·18614	+13 43·41	+86 2·73	+1 24·28	—4 1·71	—15·93

0^h mittl. Zeit		$\Delta\mu$	$\Delta L_1 + \Delta L_2$	$\Delta\pi$	$\Delta\varphi$	$\Delta\Omega$	Δi
1883 Juni	2	+1'21044	+14' 6'99	+86'35'07	+1'26'75	—4'. 1'09	—15'85
	22	1·23437	14 31·38	87 7·67	29·04	—4' 0·49	15·78
Juli	12	1·25775	14 56·57	87 40·24	31·15	—3 59·94	15·72
Aug.	1	1·28040	15 22·55	88 12·46	33·08	59·45	15·68
	21	1·30212	15 49·30	88 44·02	34·83	59·04	15·65
Sept.	10	1·32269	16 16·78	89 14·57	36·40	58·72	15·63
	30	1·34190	16 44·96	89 43·73	37·81	58·51	15·62
Oct.	20	1·35951	17 13·79	90 11·16	39·08	58·42	15·61
Nov.	9	1·37526	17 43·21	90 36·48	40·24	58·44	15·61
	29	1·38889	18 13·17	90 59·34	41·32	58·58	15·61
Dec.	19	1·40011	18 43·59	91 19·41	42·35	58·83	15·62
1884 Jän.	8	1·40864	19 14·39	91 36·39	43·39	59·18	15·62
	28	1·41417	19 45·48	91 50·02	44·50	—3 59·62	15·63
Febr.	17	1·41639	20 16·76	92 0·09	45·73	—4 0·12	15·62
März	8	1·41495	20 48·10	92 6·45	47·16	0·66	15·62
	28	1·40953	21 19·38	92 9·03	48·86	1·20	15·61
April	17	1·39977	21 50·46	92 7·82	50·91	1·71	15·60
Mai	7	1·38531	22 21·17	92 2·92	53·40	2·15	15·58
	27	1·36581	22 51·34	91 54·50	+1 56·41	2·47	15·57
Juni	16	1·34092	23 20·75	91 42·83	+2 0·03	2·64	15·56
Juli	6	1·31037	23 49·18	91 28·29	4·34	2·63	15·56
	26	1·27398	24 16·39	91 11·31	9·42	2·41	15·58
Aug	15	1·23169	24 42·09	90 52·41	15·30	1·97	15·62
Sept.	4	1·18368	25 5·97	90 32·12	22·01	1·34	15·70
	24	1·13042	25 27·74	90 10·95	29·52	—4 0·54	15·84
Oct.	14	1·07279	25 47·09	89 49·26	37·76	—3 59·65	16·03
Nov.	3	1·01213	26 3·72	89 27·20	46·60	58·78	16·30
	23	0·95032	26 17·42	89 4·55	+2 55·84	58·07	16·65
Dec.	13	0·88977	26 28·07	88 40·64	+3 5·22	57·71	17·10
1885 Jän.	2	+0·83329	+26 35·67	+88 14·31	+3 14·43	—3 57·90	—17·64

Mittlere Ekliptik und Äquinoctium 1890·0.

1885 Jän.	2	+0'83329	+26'35'67	+88'14'31	+3'14'43	—3'57'90	—17'64
	22	0·78400	40·41	87 43·92	23·16	—3 58·88	18·27
Febr.	11	0·74488	42·69	87 7·57	31·12	—4 0·84	18·99
März	3	0·71852	43·08	86 23·31	38·06	3·95	19·77
	23	0·70672	42·33	85 29·51	43·83	8·30	20·59
April	12	0·71018	41·28	84 25·28	48·41	13·88	21·41
Mai	2	0·72850	40·80	83 10·55	51·88	20·60	22·22
	22	0·76019	41·68	81 46·25	54·41	28·27	22·98
Juni	11	0·80302	44·57	80 14·13	56·21	36·66	23·67
Juli	1	0·85431	49·97	78 36·49	57·51	45·48	24·28
	21	0·91129	26 58·19	76 55·90	58·51	—4 54·47	24·79
Aug.	10	0·97135	27 9·36	75 14·88	+3 59·39	—5 3·39	25·20
	30	1·03224	27 23·49	73 35·71	+4 0·26	12·03	25·52
Sept.	19	1·09211	27 40·46	72 0·30	1·19	20·22	25·75
Oct.	9	1·14955	28 0·09	70 30·09	2·21	27·86	25·91
	29	1·20354	28 22·16	69 6·10	3·32	34·86	26·01
Nov.	18	1·25341	28 46·42	67 48·97	4·50	41·17	26·05
Dec.	8	1·29873	29 12·61	66 39·00	5·71	46·79	26·05
	28	+1·33932	+29 40·47	+65 36·20	+4 6·90	—5 51·71	—26·01

0^h mittl. Zeit	$\Delta\mu$	$\Delta L_1+\Delta L_2$	$\Delta\pi$	$\Delta\varphi$	$\Delta\Omega$	Δi
1886 Jän. 17	+1'37513	+30' 9'77	+64'40'39	+4' 8'02	—5'55'96	—25'95
Febr. 6	1·40624	30 40·28	63 51·22	9·04	—5'59·56	25·88
2 6	1·43280	31 11·78	63 8·24	9·92	—6 2·57	25·79
März 18	1·45503	31 44·09	62 30·93	10·62	5·02	25·71
April 7	1·47314	32 17·02	61 58·73	11·11	6·97	25·63
27	1·48741	32 50·42	61 31·04	11·37	8·46	25·55
Mai 17	1·49809	33 24·16	61 7·29	11·38	9·54	25·49
Juni 6	1·50543	33 58·09	60 46·90	11·13	10·28	25·44
26	1·50970	34 32·11	60 29·33	10·63	10·71	25·40
Juli 16	1·51113	35 6·11	60 14·05	9·87	10·89	25·39
Aug. 5	1·50997	35 40·00	60 0·57	8·85	10·86	25·39
25	1·50643	36 13·70	59 48·44	7·59	10·67	25·41
Sept. 14	1·50072	36 47·13	59 37·25	6·09	10·37	25·46
Oct. 4	1·49304	37 20·24	59 26·61	4·38	9·98	25·52
24	1·48359	37 52·96	59 16·19	2·47	9·55	25·60
Nov. 13	1·47253	38 25·25	59 5·69	+4 0·38	9·12	25·70
Dec. 3	1·46003	38 57·06	58 54·85	+3 58·13	8·71	25·82
23	1·44625	39 28·35	58 43·46	55·74	8·36	25·96
1887 Jän. 12	1·43134	39 59·10	58 31·32	53·24	8·09	26·12
Febr. 1	1·41544	40 29·27	58 18·28	50·64	7·93	26·28
21	1·39868	40 58·83	58 4·23	47·97	7·90	26·46
März 13	1·38119	41 27·78	57 49·09	45·26	8·02	26·65
April 2	1·36310	41 56·09	57 32·80	42·53	8·30	26·84
22	1·34452	42 23·75	57 15·34	39·80	8·75	27·04
Mai 12	1·32557	42 50·76	56 56·72	37·10	9·38	27·25
Juni 1	1·30636	43 17·12	56 36·98	34·44	10·21	27·46
21	1·28700	43 42·81	56 16·17	31·84	11·24	27·67
Juli 11	1·26761	44 7·85	55 54·38	29·31	12·46	27·88
31	1·24828	44 32·24	55 31·71	26·88	13·87	28·08
Aug. 20	1·22912	44 55·98	55 8·29	24·55	15·48	28·28
Sept. 9	1·21024	45 19·09	54 44·26	22·35	17·27	28·47
29	1·19174	45 41·59	54 19·77	20·27	19·24	28·64
Oct. 19	1·17372	46 3·49	53 54·98	18·32	21·36	28·81
Nov. 8	1·15629	46 24·81	53 30·07	16·51	23·63	28·96
28	1·18955	46 45·58	53 5·22	14·83	26·03	29·09
Dec. 18	1·12360	47 5·83	52 40·60	13·28	28·54	29·21
1888 Jän. 7	1·10855	47 25·58	52 16·38	11·85	31·14	29·31
27	1·09450	47 44·86	51 52·72	10·54	33·80	29·39
Febr. 16	1·08154	48 3·72	51 29·76	9·34	36·51	29·45
März 7	1·06978	48 22·19	51 7·64	8·22	39·24	29·49
27	1·05930	48 40·30	50 46·46	7·17	41·95	29·51
April 16	1·05021	48 58·11	50 26·30	6·17	44·63	29·50
Mai 6	1·04258	49 15·66	50 7·20	5·20	47·25	29·48
26	1·03651	49 33·00	49 49·17	4·24	49·79	29·44
Juni 15	1·03207	49 50·17	49 32·19	3·26	52·21	29·38
Juli 5	1·02932	50 7·23	49 16·19	2·24	54·50	29·30
25	1·02834	50 24·23	49 1·07	1·16	56·63	29·21
Aug. 14	1·02918	50 41·22	48 46·68	+3 0·00	—6 58·59	29·10
Sept. 3	1·03189	50 58·26	48 32·85	+2 58·73	—7 0·35	28·98
23	1·03651	51 15·40	48 19·37	57·34	1·91	28·85
Oct. 13	+1·04309	+51 32·71	+48 6·01	+2 55·81	—7 3·26	—28·72

0^h mittl. Zeit	$\Delta\mu$	$\Delta L_1+\Delta L_2$	$\Delta\pi$	$\Delta\varphi$	$\Delta\Omega$	Δi
1888 Nov. 2	+1'05165	+51'50'24	+47'52'51	+2'54'13	−7' 4'40	−28'58
22	1·06220	52 8·05	47 38·61	52·30	5·32	28·43
Dec. 12	1·07474	52 26·21	47 24·03	50·32	6·03	28·29
1889 Jan. 1	1.08927	52 44·79	47 8·51	48·18	6·54	28·15
21	1·10574	53 3·86	46 51·81	45·89	6·86	28·01
Febr. 10	1·12408	53 23·48	46 33·72	43·48	7·01	27·88
März 2	1·14419	53 43·78	46 14·06	40·95	7·00	27·76
22	1·16591	54 4·67	45 52·73	38·33	6·86	27·65
April 11	1·18904	54 26·38	45 29·72	35·66	6·61	27·55
Mai 1	1·21333	54 48·92	45 5·08	32·96	6·28	27·46
21	1·23848	55 12·34	44 38·96	30·28	5·89	27·38
Juni 10	1·26417	55 36·68	44 11·61	27·64	5·45	27·31
30	1·29004	56 1·98	43 43·37	25·08	4·99	27·25
Juli 20	1·31571	56 28·25	43 14·63	22·62	4·54	27·21
Aug. 9	1·34080	56 55·49	42 45·84	20·28	4·10	27·17
29	1·36494	57 23·69	42 17·50	18·07	3·69	27·14
Sept. 18	1·38775	57 52·84	41 50·10	15·98	3·33	27·12
Oct. 8	1·40888	58 22·88	41 24·15	14·01	3·02	27·10
28	1·42801	58 53·77	41 0·13	12·13	2·78	27·09
Nov. 17	1·44483	59 25·45	40 38·48	10·32	2·60	27·09
Dec. 7	1·45904	59 57·85	40 19·58	8·53	2·49	27·09
27	1·47036	60 30·88	40 3·79	6·71	2·44	27·09
1890 Jan. 16	+1·47854	+61 4·45	+39 51·40	+2 4·82	−7 2·45	−27·09

Die folgenden Schemata der letzten summirten Functionen vermitteln den zur Fortführung der Störungsrechnung nothwendigen Anschluss.

Störungen durch Jupiter.

	$''f$	$'f$	$1600\frac{d\mu}{dt}$	$'f$	$40\frac{dL}{dt}$	$'f$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$'f$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$'f$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$'f$	$40\frac{di}{dt}$
1889 Oct. 28	+72′56″2480		+1″2475		+5″504		−38″522		−3″560		+0″723		+0″025
Nov. 17		+58″1096		−12′29″091		+40′52″165		+2′11″989		−6′31′7		−26″563	
Dec. 7	+73 54·3576		+0·8663		+6·901		−28·796		−3·488		+0·399		+0·008
27		+58·9759		−12 22·190		+40 23·369		+2 8·501		−6 31·323		−26·855	
1890 Jän. 16	+74 53·3335		+0·4082		+8·129		−16·778		−3·798		+0·097		0·000
Febr. 5		+59·3841		−12 11·061		+40 6·591		+2 4·703		−6 31 226		−26·855	

Störungen durch Saturn.

1889 Oct. 28	−1′2″8425		+0″1944		−0″028		−7″300		−0″123		−0″296		−0″010
Nov. 17		−0″2990		−27″779		−14″152		−1″677		−30·863		−0·226	
Dec. 7	−1 3·1415		+0·1584		+0·188		−5·987		−0·101		−0·239		−0·005
27		−0·1406		−27·591		−20·139		−1·778		−31·102		−0·231	
1890 Jän. 16	−1 3·2821		+0·1141		+0·341		−4·468		−0·099		−0·169		−0·001
Febr. 5		−0·0265		−27·250		−24·607		−1·877		−31·271		−0·232	

Summen der Störungen durch Jupiter und Saturn.

1889 Oct. 28	+71′53″4055		+1″4419		+5″476		−45″852		−3″638		+0″247		+0·015
Nov. 17		+57″8106		−12′56″870		+40′38″013		+2′10″312		−7″2′595		−27″089	
Dec. 7	+72 51·2161		+1·0247		+7·089		−34·783		−3·589		+0·160		+0·003
27		+58·8358		−12 49·781		+40 3·230		+2 6·723		−7 2·425		−27·086	
1890 Jän. 16	+73 50·0514		+0·5223		+8·470		−21·246		−3·897		−0·072		−0·001
Febr. 5		+59·3576		−12 41·311		+39 41·984		+2 2·826		−27·497		−27·087	

Während des Zeitraumes 1870—1889 ereignete sich dreimal die Jupiternähe (heliocentrische Conjunction) und zwar: Juni 1872, October 1878 und März 1885 und dreimal die Jupiterferne (heliocentrische Opposition) nämlich: October 1875, December 1881 und Juli 1888. Diese Angaben sollen zu einer Folgerung benützt werden.

Aus den Elementenstörungen lassen sich die Grenzen, innerhalb deren die mittlere tägliche Bewegung μ in Folge der Störungen hin und her schwankt, einigermassen erkennen, wobei natürlich der weitaus überwiegende Theil dieser Änderungen dem Jupiter zufällt.

In Folge der Gravitation hat nämlich μ für jeden kleinen Planeten während eines synodischen Umlaufes zwischen ihm und Jupiter (einer Jupiterperiode) zwei Maxima und zwei Minima. Die Maxima sind ziemlich gleich und treten in der Nähe der Quadraturen auf; die Minima entstehen in der Jupiternähe und in der Jupiterferne, wobei aber das erstere viel stärker, als das letztere ist. Da die Bahnaxe im entgegengesetzten Sinn geändert wird, ist die ganze Erscheinung der Ebbe und Fluth analog. Diese Beziehungen treten jedoch nur bei nahezu kreisförmigen und gegen die Jupiterbahn wenig geneigten Bahnen deutlich zu Tage; im Allgemeinen wird aber diese Gesetzmässigkeit um so mehr verwischt, je grösser die Excentricität und die Neigung der einen Bahn gegen die andere ist.

Für die Ate ist nun μ während des Zeitraumes 1878—1889 in der Jupiterferne (z. B. Januar 1882) bis 849°28, in der Jupiternähe (z. B. October 1878) aber bis 848°18 herabgegangen und in der Nähe der Quadraturen (z. B. Juli 1886) bis 850°0 gestiegen, so dass der durch die Störungen verursachte Spielraum für μ etwa 1°8 ist. Übrigens sind die Zahlen durch die Wirkung des Saturn in einem geringen Grade modificirt.

Nachdem nun die Störungen erledigt sind, gehe ich zur Vervollständigung, beziehungsweise Revision des Beobachtungsmaterials.

Von den acht Erscheinungen, in welchen der Planet Ate beobachtet worden ist, sind die aus den Jahren 1873 und 1874 in den bisherigen Rechnungen insofern mit etwas geringerer Strenge berücksichtigt worden, als die Beobachtungen mit den

vorausberechneten, von der Wahrheit noch weit abweichenden Ephemeriden verglichen wurden. Die Reihen B.—R. hatten daher einen nicht linearen Gang, der zur Einführung eines mit t^2 multiplicirten Coëfficienten nöthigte.

Da aber trotz dieser Berücksichtigung von Gliedern zweiter Ordnung ein gewisser Grad von Unsicherheit nicht zu vermeiden ist, rechnete ich für diese beiden Erscheinungen mit dem besten Elementensystem genaue Ephemeriden, um mit diesen die Beobachtungen neuerdings zu vergleichen.

Die Elemente, gleich auf den Äquator bezogen, sind:

Epoche: 1870 Aug. 16·5.
Osculation: 1873 Mai 5·0.

$$\left.\begin{aligned} M &= 218^\circ\ 47'\ 53''08 \\ \pi' &= 107\ \ 51\ \ 51\cdot09 \\ \omega' &= 116\ \ 46\ \ 39\cdot59 \\ \Omega' &= 351\ \ \ 5\ \ 11\cdot50 \\ i' &= \ \ 26\ \ 39\ \ 32\cdot22 \end{aligned}\right\}\ \text{mittl. Äquin. 1870·0}$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \ \ 6\ \ \ 2\ \ 35\cdot60 \\ \mu &= 849''932546 \\ \log a &= 0\cdot4137481. \end{aligned}$$

Äquator-Coordinaten.

$$\left.\begin{aligned} x' &= [0\cdot4105285]\sin(E+198^\circ53'47''25)+0\cdot0877455 \\ y' &= [0\cdot3660448]\sin(E+106\ \ 44\ \ \ 8\cdot77)-0\cdot2342011 \\ z' &= [0\cdot0651946]\sin(E+116\ \ 38\ \ 58\cdot04)-0\cdot1093351 \end{aligned}\right\}\ 1870\cdot0$$

Opposition 1873.

Bei Berechnung der Ephemeride wurden zu den rechtwinkligen Coordinaten die folgenden, auf den Äquator 1870·0 bezogenen Störungswerthe hinzugefügt (Einheiten der siebenten Decimalstelle).

		ξ'	η'	ζ'
1873 März	29·5	+11	+38	+22
April	2·5	9	30	17
	6·5	7	23	13
	10·5	5	17	10
	14·5	4	12	7
	18·5		8	4

		ξ'	η'	ζ'
April	22·5	+ 1	+ 4	+ 3
	26·5	+ 1	2	+ 1
	30·5	0	+ 1	0
Mai	4·5	0	0	0
	8·5	0	0	0

Ephemeride für 12^h mittlere Zeit Berlin.

	α	δ	log Δ	Lichtzeit
1873 März 29	13h59m28s·60	—20°16'59"·8	0·220770	13m48s
30	58 42·84	14 57·7	0·219561	13 45
31	57 55·99	12 45·2	0·218412	13 43
April 1	57 8·13	10 22·4	0·217325	13 41
2	56 19·30	7 49·5	0·216301	13 39
3	55 29·57	5 6·6	0·215341	13 37
4	54 38·99	—20 2 13·9	0·214446	13 36
5	53 47·64	—19 59 11·5	0·213617	13 34
6	52 55·56	55 59·6	0·212855	13 33
7	52 2·83	52 38·4	0·212161	13 31
8	51 9·50	49 8·2	0·211535	13 30
9	50 15·64	45 29·2	0·210979	13 29
10	49 21·32	41 41·6	0·210493	13 28
11	48 26·60	37 45·7	0·210078	13 28
12	47 31·55	33 41·7	0·209734	13 27
13	46 36·23	29 30·0	0·209461	13 26
14	45 40·71	25 10·8	0·209261	13 26
15	44 45·05	20 44·4	0·209133	13 26
16	43 49·33	16 11·1	0·209078	13 26
17	42 53·60	11 31·3	0·209096	13 26
18	41 57·94	6 45·2	0·209187	13 26
19	41 2·41	—19 1 53·3	0·209351	13 26
20	40 7·08	—18 56 55·9	0·209589	13 27
21	39 12·03	51 53·5	0·209900	13 27
22	38 17·31	46 46·3	0·210284	13 28
23	37 23·00	41 34·8	0·210741	13 29
24	36 29·16	36 19·5	0·211270	13 30
25	35 35·86	31 0·8	0·211871	13 31
26	34 43·17	25 39·2	0·212544	13 32
27	33 51·15	20 15·0	0·213287	13 33
28	32 59·86	14 48·8	0·214101	13 35
29	32 9·36	9 21·0	0·214984	13 37
30	31 19·72	—18 3 52·1	0·215935	13 38
Mai 1	30 30·98	—17 58 22·5	0·216953	13 40
2	29 43·20	52 52·7	0·218037	13 42
3	13 28 56·42	—17 47 23·0	0·219186	13 45

			α	δ	log Δ	Lichtzeit.
1873	Mai	4	13h28m10·70	—17°41'54"0	0·220398	13m47s
		5	27 26·07	36 26·0	0·221673	13 49
		6	26 42·59	30 59·4	0·223009	13 52
		7	26 0·29	25 34·7	0·224405	13 55
		8	13h25 19·19	—17°20 12·2	0 225858	13 57

Bei Vergleichung der Beobachtungen mit dieser Ephemeride zeigten einige Positionen gegen die Mehrzahl der übrigen ganz unzulässige Abweichungen, deren Ursache der Ungenauigkeit der angenommenen Vergleichsternpositionen zugeschrieben werden musste, weil ich stark differirende Angaben zu einem Mittel vereinigt hatte. Die gewünschte Übereinstimmung wird jedoch ziemlich nahe erreicht, wenn man zwei dieser Sterne ausschliesslich dem Catalog von Argelander-Öltzen entnimmt und für einen dritten eine Wiener Mikrometervergleichung benützt. Diese drei Sternpositionen lauten in der jetzt angenommenen Form:

*	α 1873·0	δ 1873·0	
a	13h24m10s54	—17°51'39"7	Arg. Oe. 12914
d	13 27 23·31	—17 29 1·7	Wien Mikrometervergleichung
m	13 56 32·46	—20 10 38·1	Arg. Oe. 13344

Die fraglichen Beobachtungen erhalten dadurch folgende Gestalt, in der sie auch für die Rechnung benützt worden sind.

				m. Ortszeit	α	δ	*
1873	März	31	Pola	11h40m19s	13h57m57s01	—20°12'53"4	*m*
	April	1	Wien	11 54 58	57 8·96	—20 10 30·5	*m*
		1	Pola	11 54 40	57 10·23	—20 10 32·9	*m*
		2	Wien	12 31 8	56 18·68	—20 7 54·7	*m*
	Mai	3	„	10 47 52	28 59·86	—17 47 57·3	*a*
		6	„	10 49 35	13 26 45·01	—17 31 30·3	*d*

Alle übrigen Beobachtungen wurden unverändert beibehalten, wie sie in der I. Abhandlung, S. 16, mitgetheilt sind. Die Vergleichung ergab:

			Beob. — Rechn. $d\alpha$	$d\delta$
März	31	Pola	—0s25	—0"1
April	1	Wien	—0·29	—0·1
	1	Pola	(+1·26	—3·7)
	2	Wien	—0·40	—0·8
	10	Leipzig...	—0·56	+0·7
	15	Lund	—0·13	+1·6

			Beob. — Rechn. $d\alpha$	$d\delta$
April	15	Leipzig	—0'25	—2'9
	16	Lund	—0·03	+0·6
	17	„	—0·05	+0·7
	18	„	+0·04	—1·1
	20	„	—0·05	—1·2
	22	Paris	+0·10	+0·1
	23	Berlin	—0·15	—0·3
	23	Leipzig	—0·05	+0·3
	23	Paris	+0·14	—1·9
	25	Lund	—0·24	—0·3
	29	Berlin	+0·16	—2·5
Mai	3	Wien	+0·28	—7·0
	5	„	—0·45	—2·7
	6	„	—0·43	—4·3

Bringt man das Mittel dieser Abweichungen, nämlich

$$d\alpha = -0^s14, \quad d\delta = -1'1$$

an den Ephemeridenort für April 15 an, so findet man als Normalort, bezogen auf das mittlere Äquinoctium 1870·0:

1873 April 15·5 $\alpha = 206° 8' 48'3$, $\delta = -19°19'49'2$.

Opposition 1874.

An die rechtwinkligen äquatorealen Coordinaten wurden folgende Störungswerthe angebracht (Äquinoctium 1870·0).

		ξ'	η'	ζ'
1874 Juli	15·5	+2778	+4843	+2529
	19·5	2809	4940	2576
	23·5	2839	5038	2623
	27·5	2868	5137	2670
	31·5	2896	5237	2717
Aug.	4·5	2924	5338	2765
	8·5	2950	5439	2813
	12·5	2975	5540	2861
	16·5	+2999	+5643	+2909

Ephemeride für 12^h mittlere Zeit Berlin.

		α	δ	log Δ	Lichtzeit
1874 Juli	15	$20^h 37^m 14'41$	—19° 8'57'8	0·269154	15m25'
	16	36 20·39	10 45·1	0·268399	15 24
	17	35 25·71	12 33·2	0·267706	15 22

		α	δ	log Δ	Lichtzei
1874 Juli	18	20ʰ34ᵐ30ˢ44	—19°14'21"8	0·267076	15ᵐ21ˢ
	19	33 34·64	16 10·7	0·266510	15 20
	20	32 38·37	17 59·7	0·266008	15 19
	21	31 41·68	19 48·5	0·265571	15 18
	22	30 44·63	21 37·0	0·265198	15 17
	23	29 47·29	23 25·0	0·264891	15 16
	24	28 49·70	25 12·4	0·264650	15 16
	25	27 51·94	26 58·9	0·264474	15 15
	26	26 54·05	28 44·3	0·264364	15 15
	27	25 56·11	30 28·5	0·264319	15 15
	28	24 58·17	32 11·3	0·264340	15 15
	29	24 0·28	33 52·6	0·264427	15 15
	30	23 2·51	35 32·2	0·264580	15 16
	31	22 4·91	37 10·0	0·264798	15 16
Aug.	1	21 7·55	38 45·8	0·265082	15 17
	2	20 10·47	40 19·4	0·265431	15 17
	3	19 13·74	41 50·8	0·265844	15 18
	4	18 17·43	43 19·8	0·266322	15 19
	5	17 21 58	44 46·4	0·266864	15 20
	6	16 26·27	46 10·4	0·267470	15 22
	7	15 31·54	47 31·7	0·268138	15 23
	8	14 37·46	48 50·1	0·268869	15 25
	9	13 44·09	50 5·6	0·269662	15 26
	10	12 51·48	51 18·0	0·270515	15 28
	11	11 59·69	52 27·3	0·271428	15 30
	12	11 8·76	53 33·5	0·272401	15 32
	13	10 18.76	54 36·3	0·273432	15 34
	14	9 29·74	55 35·8	0·274519	15 37
	15	8 41·75	56 31 8	0·275662	15 39
	16	20 7 54·83	—19 57 24·4	0·276858	15 42

Die Vergleichung der Beobachtungen (I. Abhandlung, S. 20), mit dieser Ephemeride lieferte die nachfolgenden Differenzen.

			Beob. — Rechn.	
			$d\alpha$	$d\delta$
Juli	16	Leipzig	—0"08	—0"1
	18	„	—0·32	—1·1
	20	„	—0·43	—0·4
	20	Wien	—0·17	—3·6
	25	Leipzig . ..	—0·25	+2·9
	26	„	—0·17	+8·1
Aug.	7	Wien	—0·04	—2·3
	12	„	—0·34	—0·9

			Beob.—Rechnung. $d\alpha$	$d\delta$
Aug.	12	Berlin	—0'02	+4'1
	13	Wien	—0·44	—0·5
	13	Berlin	—0·41	+1·3
	14	Wien	—0·70	+1·3
	14	Berlin	—0·27	—0·1

Das Mittel dieser Abweichungen, nämlich

$$d\alpha = -0'28, \quad d\delta = +0'67$$

angebracht an den Ephemeridenort für August 8, liefert folgenden auf das mittlere Äquinoctium 1870·0 bezogenen Normalort:

$$1874 \text{ Aug. } 8{\cdot}5 \quad \alpha = 303°35'23'9, \quad \delta = -19°49'32'2$$

Opposition 1877.

Dass der Planet in dieser seiner sechsten Erscheinung beobachtet worden ist, war mir zur Zeit der Publication der II. Abhandlung über die Bahn der Ate noch unbekannt. Erst im Jahre 1883 langte auf der hiesigen Sternwarte der Band der „Washington Observations 1877" an, in dem sich zwei Meridiankreisbeobachtungen des Planeten befinden, welche nun mit einer aus den besten Elementen gerechneten Ephemeride verglichen wurden. Diese Elemente sind schon oben aufgeführt, mussten aber statt auf 1870·0 für diese Erscheinung auf 1880·0 reducirt werden, und lauten sodann:

Epoche: 1870 Aug. 16·5.
Osculation: 1873 Mai 5·0

M	=	218°	47'	53'08	
π'	=	108	0	18·68	mittl. Äquator und mittl. Äquinoctium 1880·0
ω'	=	116	54	0·93	
Ω'	=	351	6	17·75	
i'	=	26	40	3·26	
φ	=	6	2	35·60	
μ	=	849'932546			
$\log a$	=	0·4137481			

Da die Ephemeride keine grosse Ausdehnung zu haben brauchte, wurden die Äquatorcoordinaten nicht mit der excentrischen Anomalie E, sondern mit der wahren Anomalie v gerechnet, und zwar mit folgenden Zahlenwerthen:

$$\left.\begin{aligned} x' &= [9{\cdot}9989516].r.\sin(v+198°56'18'81) \\ y' &= [9{\cdot}9524612].r.\sin(v+106\ 57\ 58{\cdot}85) \\ z' &= [9{\cdot}6520658].r.\sin(v+116\ 54\ 0{\cdot}93) \end{aligned}\right\} 1880{\cdot}0$$

Die äquatorealen Störungen wurden mit nachstehenden Zahlen in Rechnung gezogen (1880·0).

		ξ'	η'	ζ'
April	12·5	−26058	+76743	+36204
	13·5	26342	76734	36181
	14·5	26626	76724	36157
	15·5	−26910	+76712	+36133

Ephemeride für 12^h mittlere Zeit Berlin.

	α	δ	log Δ	Lichtzeit
1877 April 12	$12^h12^m55'35$	−9°27'11"6	0·194816	13m0s
13	12 10·34	22 0·4	0·196085	13 2
14	11 26·42	16 51·1	0·197420	13 4
15	12 10 43·64	−9 11 44·1	0·198820	13 7

Die beiden Beobachtungen, welche zu diesen Rechnungen Veranlassung gegeben haben, sind:

	Mittl. Ortszeit	α	δ
1877 April 12	Washington ..$10^h47^m0^s$	$12^h12^m46'89$	−9°26'12"3
14	„ ..10 37 40	12 11 18·59	−9 15 59·8

Die Correction für Parallaxe ist bereits angebracht. Die Vergleichung mit der Ephemeride liefert:

	Beob.—Rechnung. $d\alpha$	$d\delta$
April 12	+0"24	−0"5
14	+0·18	−5·7
Im Mittel	+0·21	−3·

Diese Correction ergibt in Verbindung mit dem Ephemeridenorte für April 13 den folgenden, auf das mittlere Äquinoctium 1880·0 reducirten Normalort:

1877 April 13·5 $\alpha = 183°\ 4'\ 40'4$ $\delta = -9°\ 22'\ 55'3$.

Opposition 1885.

Diese Erscheinung ist die einzige, die nicht mit rechtwinkeligen, sondern mit Elementenstörungen berechnet ist. Die Oppositionsephemeride ist mit den für 1885, Februar 11·0 osculirenden Elementen gerechnet, wofür die nöthigen Störungswerthe der oben mitgetheilten Tafel entnommen sind. Das Elementensystem lautet demnach:

Epoche und Osculation 1885 Februar 11·0.

$$\left.\begin{aligned} L &= 136^\circ\,34'\,56''68 \\ M &= 25\;\;49\;\;46\cdot24 \\ \pi &= 110\;\;45\;\;10\cdot44 \\ \omega &= 164\;\;20\;\;21\cdot31 \\ \Omega &= 306\;\;24\;\;49\cdot13 \\ i &= 4\;\;56\;\;21\cdot26 \end{aligned}\right\}\ \text{mittl. Ekliptik und Äquinoctium 1890·0}$$

$$\varphi = 6\;\;0\;\;1\cdot08$$

$$\mu = 849''23900$$

$$\log a = 0\cdot4139845$$

Ephemeride für 12^h mittlere Zeit Berlin.

		α	δ	$\log\Delta$	Lichtzeit
1885 Jan.	20	$9^h53^m32^s43$	$+11^\circ18'58''5$	0·151627	11^m46^s
	21	52 47·90	19 59·9	0·150128	11 43
	22	52 2·01	21 7·8	0·148698	11 41
	23	51 14·81	22 22·0	0·147339	11 39
	24	50 26·36	23 42·4	0·146053	11 37
	25	49 36·72	25 8·6	0·144841	11 35
	26	48 45·95	26 40·5	0.143704	11 33
	27	47 54·11	28 17·7	0·142643	11 31
	28	47 1·27	30 0·0	0·141660	11 30
	29	46 7·49	31 47·0	0·140756	11 28
	30	45 12·85	33 38·6	0·139933	11 27
	31	44 17·40	35 34·4	0·139191	11 26
Febr.	1	43 21·22	37 34·2	0·138531	11 25
	2	42 24·38	39 37·6	0·137955	11 24
	3	41 26·95	41 44·4	0·137463	11 23
	4	40 29·01	43 54·2	0·137055	11 23
	5	39 30·64	46 6·6	0·136734	11 22
	6	38 31·92	48 21·4	0·136499	11 22
	7	37 32·93	50 38·3	0·136350	11 21
	8	9^h36 33·76	$+11^\circ52$ 56·9	0·136289	11 21

	α	δ	log Δ	Lichtzeit
1885 Febr. 9	9ʰ35ᵐ34ˢ49	+11° 55′16″9	0·136315	11ᵐ21ˢ
10	34 35·20	57 37·9	0·136428	11 22
11	33 35·99	+11 59 59·6	0·136629	11 22
12	32 36·93	+12 2 21·7	0·136918	11 22
13	31 38·12	4 43·8	0·137293	11 23
14	30 39·64	7 5·6	0·137755	11 24
15	29 41·57	9 26·7	0·138303	11 24
16	28 44·00	11 46·9	0·138937	11 25
17	27 47·02	14 5·9	0·139655	11 27
18	26 50·70	16 23·3	0·140457	11 28
19	25 55·13	18 38·9	0·141341	11 29
20	25 0·37	20 52·3	0·142307	11 31
21	24 6 51	23 3·4	0·143352	11 32
22	23 13·61	25 11·8	0·144476	11 34
23	22 21·74	27 17·2	0·145677	11 36
24	21 30·96	29 19·5	0·146954	11 38
25	20 41·34	31 18·4	0·148304	11 40
26	19 52·94	33 13·9	0·149727	11 43
27	19 5·79	35 5·6	0·151220	11 45
28	18 19·96	36 53·3	0·152782	11 48
März 1	17 35 50	38 37·0	0·154411	11 50
2	16 52·45	40 16·4	0·156106	11 53
3	9 16 10·86	+12 41 51·4	0·157864	11 56

Beobachtungen.

1885	mittl. Ortszeit	α	δ	*
Jan. 22	Düsseldorf ..11ʰ32ᵐ16ˢ	9ʰ52ᵐ 1ˢ90	+11°21′14″8	*e*
Febr. 3	Berlin 11 28 2	41 27·35	11 41 41·5	*d*
20	Paris 11 20 49	24 59·70	12 20 56·3	Mer. B.
24	Algier.....10 22 35	21 32·03	29 9·1	*c*
26	„ 9 57 38	19 55·23	33 4·9	*c*
28	„ 10 21 11	18 21·56	36 59·5	*a*
März 2	„ 10 39 46	16 53·18	40 14·3	*b*
3	„ 9 52 38	9 16 13·00	+12 41 46·1	*b*

Vergleichsterne für 1885·0.

*	α	δ	
a	9ʰ14ᵐ41ˢ99	+12°26′47″6	W_1 263
b	9 15 2 11	12 43 51·0	W_1 270
c	9 21 59·36	12 42 9·5	Bonn +12°2040
d	9 39 27·68	11 48 44·0	Bonn +11°2097
e	9 54 56 68	+11 19 18·1	Bessel Z. 71

Vergleichung der Beobachtungen mit der Ephemeride.

1885			Corr. f. Parallaxe in α	Corr. f. Parallaxe in δ	Beob.—Rechnung. $d\alpha$	Beob.—Rechnung. $d\delta$
Jan.	22	Düsseldorf	—0·14	+4·1	—0·67	+11·8
Febr.	3	Berlin	—0·12	+5·8	—1·46	+ 6·7
	20	Paris	0·00	...	—0·91	+ 4·6
	24	Algier	—0·06	+2·6	—1·35	— 2·2
	26	„	—0·08	+2·6	—0·87	+ 0·9
	28	„	—0·04	+2·5	—0·62	+13·8
März	2	„	+0·01	+2·5	—0·76	+ 3·8
	3	„	—0·05	+2·5	—0·70	+ 3·6

Die Beobachtungen stimmen namentlich in Declination nicht gut zusammen. Da jedoch kein triftiger Grund vorliegt, die einen Positionen gegen die anderen in einem bedeutenden Grade zu bevorzugen, und das Weglassen einer stärker abweichenden Beobachtung auch die Ausschliessung von anderen zur Folge haben müsste, und das Material ohnehin nicht reichhaltig ist, habe ich einfach aus allen Differenzen das Mittel genommen und dasselbe an den Ephemeridenort für Februar 21 angebracht. Dieses Mittel, nämlich

$$d\alpha = -0^s92, \quad d\delta = +5''4$$

kommt übrigens der Meridiankreisbeobachtung (Paris, Februar 20) recht nahe. Es resultirt demnach als Normalort, bezogen auf das mittlere Äquinoctium 1890·0:

1885 Februar 21·5 $\alpha = 141°5'19^s5$ $\delta = +12°21'59''6$.

Für diesen Moment wurden aus der obigen Tafel die Störungen interpolirt und gefunden:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= +0^s72932 \\ \Delta L_1 + \Delta L_2 &= + \ 26^s43^s08 \\ \Delta\pi &= +1°26\ 45''42 \\ \Delta\varphi &= + \ 3\ 34''89 \\ \Delta\Omega &= - \ 4\ 2''32 \\ \Delta i &= - \ 19''39 \end{aligned}$$

Dadurch ergeben sich die folgenden, für 1885 Februar 21·5 osculirenden Elemente, und zwar für die Zwecke der späteren Rechnung nicht bloss auf die Ekliptik, sondern auch auf den Aquator reducirt (Äquinoctium 1890·0).

L =	139°	3'	26'26	L' =	138° 13' 38'37
π =	110	44	48·29	π' =	109 55 0·40
Ω =	306	24	47·65	Ω' =	351 7 7·77
i =	4	56	20·86	i' =	26 39 58·76

$$M = 28° 18' 37'97$$
$$\varphi = 6\ 0\ 4·85$$
$$\mu = 849''22344$$
$$\log a = 0·4139897.$$

Hiemit ist alles, was ich vom Beobachtungs- und Rechnungsmaterial noch mitzutheilen hatte, erschöpft; dasselbe soll zum Schluss noch zu einer neuen Ausgleichung benützt werden. Zu diesem Zweck folgt hier zunächst eine Zusammenstellung aller Normalorte, wobei ich nur bemerken muss, dass ich aus der ersten Erscheinung nicht mehr zwei Normalorte, sondern nur einen und zwar den der Opposition zunächst gelegenen beibehalten habe; es sind daher die acht beobachteten Erscheinungen des Planeten auch durch acht Normalorte repräsentirt.

$t-t_0$	mittl. Zeit Berlin	α	δ	Zahl d. Beob.
0	1870 Aug. 16·5	320°55'39'3	—13°15' 3'0	5
571	1872 März 9·5	74 4 1·3	+24 55 50·8	8
973	1873 April 15·5	206 8 48·3	—19 19 49·2	19
1453	1874 Aug. 8·5	303 35 23·9	—19 49 32·2	13
1910	1875 Nov. 8·5	45 17 19·8	+25 35 14·1	16
2432	1877 April 13·5	183 4 40·4	— 9 22 55·3	2
2894	1878 Juli 19·5	288 33 28·2	—24 27 41·5	4
5303	1885 Febr. 21·5	141 5 19·5	+12 21 59·6	8

Die Normalorte der Jahre 1870—1874 beziehen sich auf das mittlere Äquinoctium 1870·0, die der Jahre 1875—1878 auf 1880·0, der letzte (1885) auf 1890·0. Die zugehörigen äquatorealen Störungswerthe in Einheiten der siebenten Decimale sind:

			ξ'	η'	ζ'	
1870	Aug.	16·5	+64563	+65031	+36920	
1872	März	9·5	— 4905	+10236	+ 5146	1870·0
1873	April	15·5	+ 3	+ 11	+ 6	
1874	Aug.	8·5	+ 2950	+ 5439	+ 2813	
1875	Nov.	8·5	+ 7985	+11149	+ 5311	
1877	April	13·5	—26342	+76734	+36181	1880·0
1878	Juli	19·5	—49348	— 3522	— 4136	

Für den letzten Normalort sind die Störungen an die Elemente angebracht.

Es wurden nun für diese acht Epochen mit den in der vorliegenden Abhandlung bereits mitgetheilten äquatorealen Elementensystemen die geocentrischen Positionen des Planeten gerechnet, wobei sich nach siebenstellig geführter Rechnung folgende Differenzen (Beobachtung — Rechnung) ergaben:

			$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$
1870	Aug.	16·5	+ 0'29	—2'24
1872	März	9·5	+ 1·28	+0·31
1873	April	15·5	— 1·99	—1·14
1874	Aug.	8·5	— 3·84	+0·71
1875	Nov.	8·5	— 0·97	+0·29
1877	April	13·5	+ 3·13	—3·13
1878	Juli	19·5	+ 2·30	+2·27
1885	Febr.	21·5	—13·41	+5.41

Diese sollen nun auf ein Minimum gebracht werden. Da für die Berechnung der Differentialquotienten statt der Elemente π' und φ mittelst der Relationen

$$\Phi' = \frac{\sin\varphi}{\sin 1''}\sin\pi' \quad \text{und} \quad \Psi' = \frac{\sin\varphi}{\sin 1''}\cos\pi'$$

zwei andere eingeführt wurden, so mussten erst diese neuen Elemente ermittelt werden; die Verwandlung ergab:

	Φ'	Ψ'
1870·0	+20668·314	—6661·4215
1880·0	+20651·857	—6712·2645
1890·0	+20275·505	—7346·3458

Bedingungsgleichungen (logarithmisch).

Für α:

0 08178 dL'	+0"85551 $d\mu$	+0"30667 $d\Phi'$	+0"20749 $d\Psi'$
0·07642	2·78366	8"96949	0·35652
0·16596	3·15515	0·43262	0"08692
0·07631	3·23303	0"16335	0"32977
0·26005	3·54143	0"33461	0·43858
0·17956	3·56143	0·47237	9"33845
0·08809	3·54768	9"91329	0"40323
0·27324	3·99653	0·42375	0·36213

Für α:

$+9\cdot24707\ d\Omega' \sin i'$	$+9\cdot49652\ di'$	$= 9\cdot46540$
9^n39423	8^n74382	$= 0\cdot10674$
$9\cdot06383$	9^n55559	$= 0^n29908$
8^n31450	$9\cdot51907$	$= 0^n58413$
9^n14780	9^n56457	$= 9^n98859$
$9\cdot50336$	9^n42081	$= 0\cdot49521$
9^n31003	$9\cdot44800$	$= 0\cdot36228$
$9\cdot34648$	$9\cdot46887$	$= 1^n12747$

Für δ:

$9\cdot70760\ dL'$	$+9\cdot98530\ d\mu$	$+9^n93876\ d\Phi'$	$+9^n82096\ d\Psi'$
$8\cdot69634$	$1\cdot30306$	8^n59394	$9\cdot00793$
9^n75355	2^n75420	0^n00943	$9\cdot74864$
$9\cdot57858$	$2\cdot73697$	9^n67402	9^n82722
$9\cdot70163$	$2\cdot99026$	9^n70483	$9\cdot91185$
9^n87038	3^n25603	0^n16266	$9\cdot31482$
$9\cdot41228$	$2\cdot87074$	9^n21140	9^n73040
9^n89995	3^n62411	0^n06483	9^n96949

Für δ:

$+0^n13695\ d\Omega' \sin i'$	$+9^n87222\ di'$	$= 0^n35025$
$9\cdot52513$	$0\cdot00414$	$= 9\cdot49136$
$0\cdot12461$	9^n95843	$= 0^n05690$
0^n05407	0^n01832	$= 9\cdot85126$
9^n99669	$0\cdot12890$	$= 9\cdot46240$
$0\cdot18080$	9^n73100	$= 0^n49554$
9^n90109	0^n12269	$= 0\cdot35603$
$0\cdot19223$	$9\cdot84369$	$= 0\cdot73320$

Vor der Zusammenstellung der Normalgleichungen musste über die den verschiedenen Normalorten zuzuerkennenden Gewichte eine Entscheidung getroffen werden. Dieselben nach Massgabe der jeweiligen Anzahl der Beobachtungen zu vertheilen wäre hier gewiss unzulässig, weil die verschiedenen Beobachtungen sehr ungleichwerthig sind. Das grösste Gewicht müsste unstreitig der Normalort des Jahres 1875 erhalten, da er auf 16, sehr gut übereinstimmende Meridianbeobachtungen gegründet ist. Andererseits dürfte aber auch der Normalort mit der kleinsten Zahl von Beobachtungen, nämlich der des Jahres 1877, gegen die anderen nicht bedeutend zurückgesetzt werden, da er sich auf zwei Meridianbeobachtungen stützt, welche, wenn auch nicht in Declination, so doch in Rectascension gut zusammenstimmen.

Diese Erwägungen bestimmten mich, von der Zahl der Beobachtungen abzusehen und allen Normalorten dasselbe Gewicht zu geben. Man sieht durch dieses Vorgehen nach der Ausgleichung am besten, bis zu welchem Grade sich die verschiedenen Oppositionen darstellen lassen.

Da die Coëfficienten der verschiedenen Unbekannten von sehr verschiedener Grösse sind, wurden für die weitere Rechnung neue Unbekannte eingeführt, so zwar, dass der grösste Coëfficient jeder Unbekannten der Einheit gleich wird; es wurde also gesetzt:

$$a = [0\cdot27324]\, dL'$$
$$b = [3\cdot99653]\, d\mu$$
$$c = [0\cdot47237]\, d\Phi'$$
$$d = [0\cdot43858]\, d\Psi'$$
$$e = [0\cdot19223]\, d\Omega' \sin i'$$
$$f = [0\cdot12890]\, di'.$$

Für die Fehlereinheit wurde die Bogensecunde beibehalten.

Normalgleichungen.

$+5\cdot48220\,a$	$+2\cdot44566\,b$	$+1\cdot05312\,c$	$+0\cdot43987\,d$
$+2\cdot44566$	$+1\cdot67320$	$+1\cdot19820$	$+0\cdot80492$
$+1\cdot05312$	$+1\cdot19820$	$+4\cdot60195$	$+0\cdot64235$
$+0\cdot43987$	$+0\cdot80492$	$+0\cdot64235$	$+4\cdot80235$
$-1\cdot53330$	$-0\cdot65292$	$-0\cdot21976$	$+0\cdot13018$
$-0\cdot00836$	$+0\cdot00154$	$+0\cdot00308$	$-0\cdot01182$

$-1\cdot53330\,e$	$-0\cdot00836\,f$	$= -14\cdot1002$
$-0\cdot65292$	$+0\cdot00154$	$= -14\cdot0785$
$-0\cdot21976$	$+0\cdot00308$	$= -\ 8\cdot7876$
$+0\cdot13018$	$-0\cdot01182$	$= -12\cdot1168$
$+4\cdot83154$	$+0\cdot62901$	$= -\ 0\cdot1925$
$+0\cdot62901$	$+4\cdot71913$	$= +\ 0\cdot6063$

Die Elimination zeigt, dass die Summe der Fehlerquadrate von $267\cdot51$ auf $118\cdot54$ herabgeht, also immer noch gross bleibt; den Haupttheil der Verminderung liefern die Correctionen der Elemente L' und μ, während die übrigen vier dazu blos in einem sehr unbedeutenden Grade beitragen.

Ermittelt man die Unbekannten und dividirt sie gleich durch die obigen Homogenitätsfactoren, so findet man:

$\log dL' = 0{\cdot}24312$ $\quad\log d\Psi' = 9^n33274$

$\log d\mu = 7^n14958$ $\quad\log d\Omega' \sin i' = 9^n74216$

$\log d\Phi' = 9{\cdot}53845$ $\quad\log di' = 9{\cdot}27131.$

Die Substitution dieser Zahlen in die Bedingungsgleichungen lässt die weiter unten mitgetheilten Fehler übrig. Werden die gefundenen Correctionen nach den erforderlichen Umsetzungen an die Elemente angebracht, so hat man die folgenden neuen auf den Äquator bezogenen Elementensysteme:

	Epoche: 1870 Aug. 16·5 Osculation: 1873 Mai 5·0		Epoche u. Osculation: 1885 Febr. 21.
Mittl. Äquin.:	1870·0	1880·0	1890·0
L'	326°39'45"92	326°48'13"51	138°13'32"64
π'	107 51 52·03	108 0 19·62	109 55 1·20
Ω'	351 5 10·27	351 6 16·52	351 7 6·54
i'	26 39 32·41	26 40 3·45	26 39 58·95
M	218°47'53"89		28 18 31·44
φ	6 2 36·00		6 0 5·25
μ	849"931135		849"22203
$\log a$	0·4137485		0·4139903

Die acht Normalorte werden dargestellt wie folgt (Beobachtung minus Rechnung).

			Nach den Bedingungsgleichungen.		Nach der directen Rechnung.	
			$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$
1870	Aug.	16·5	−1"44	−3"59	−1"43	−3"60
1872	März	9·5	+0·44	+0·28	+0·50	+0·29
1873	April	15·5	−3·61	+0·43	−3·62	+0·45
1874	Aug.	8·5	−3·54	+0·41	−3·56	+0·39
1875	Nov.	8·5	+2·08	+0·34	+2·13	+0·29
1877	April	13·5	+4·78	−2·89	+4·80	−2·88
1878	Juli	19·5	+4·71	+2·61	+4·70	+2·61
1885	Febr.	21·5	−3·05	+1·79	−3·16	+1·81

Die grossen Abweichungen bei den meisten Normalorten, namentlich in den Rectascensionen, könnten wohl im ersten Augenblicke einer Unsicherheit dieser Normalorte zugeschrieben werden, besonders wenn man merkt, dass die bedeutendsten Differenzen bei

jenen Positionen vorkommen, die entweder nur auf wenigen Beobachtungen beruhen, oder eine stark südliche Declination haben. Der Umstand jedoch, dass die Abweichungen in den Declinationen der Mehrzahl nach hinreichend klein sind, in den Rectascensionen aber einen periodischen Gang zeigen, nöthigt zu einer anderen Erklärung, nämlich dazu, dass die Abweichungen auf die Störungsrechnung zu schieben sind.

In den Abweichungen stecken gewiss die in der ganzen Rechnung vernachlässigten Mars- und Erdstörungen. Ausserdem dürften aber die Jupiter- und Saturnstörungen trotz der Sorgfalt, mit der sie gerechnet sind, immer noch mit einer Unsicherheit behaftet sein, welche von den, wenn auch geringen Differenzen zwischen den zur Störungsrechnung benützten und den völlig strengen Bahnelementen herstammt.

Sollte dies der Fall sein, so liegt die Unsicherheit wohl nicht in der Periode nach 1878, sondern zwischen 1870 und 1878, für welchen Zeitraum die Störungen der rechtwinkligen Coordinaten gerechnet worden sind. Zu dieser Behauptung führt mich der Umstand, dass ein periodischer Gang der in den Rectascensionen übrig bleibenden Fehler eigentlich schon bei der in der II. Abhandlung mitgetheilten Ausgleichung, welche nur die Oppositionen 1870—1878 umfasste, angedeutet war. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur in der vorliegenden Abhandlung auf S. 1080 die Differenzen anzusehen, welche durch die letzte Rechnung auf ein Minimum gebracht worden sind; sie zeigen denselben Gang, nur nicht so grell hervortretend, wie jetzt.

Ähnliche Erfahrungen hat man auch bei anderen kleinen Planeten gemacht, die durch einen längeren Zeitraum (beispielsweise 15 Jahre) beobachtet worden sind. Einige Rechner, so in der letzten Zeit D. Dubiago für die Diana und C. W. Plath für die Sylvia (die übrigens dem Jupiter recht nahe kommen kann), haben die übrig bleibenden Fehler durch eine Änderung des Bessel'schen Werthes der Jupitermasse herabzumindern gesucht; dagegen konnte A. Möller alle Erscheinungen der Pandora nach Hinzufügung der Marsstörungen ganz gut darstellen. Es muss daher die Einführung eines anderen Werthes der Jupitermasse, solange nicht alle Planeten, deren Einfluss noch merklich werden kann, in Betracht gezogen sind, nur als

zeitweiliger Nothbehelf bezeichnet werden, der vielleicht für spätere Erscheinungen eine noch schlechtere Darstellung der Beobachtungen zur Folge hat.

Übrigens würde ich, wenn ich die ganze Störungsrechnung der Ate nochmals vornehmen müsste, nicht mehr Störungen der rechtwinkligen Coordinaten, sondern durchgehends Störungen der Elemente rechnen und bei der Wahl der Osculationsepoche die Jupiternähe vermeiden, damit die Störungen nicht schon im Anfang rasch wachsen. Wäre die Berechnung der Elementenstörungen der Ate, die übrigens sehr genau sein dürften, nicht gerade in der Jupiternähe (1878) begonnen worden, so hätte die Bestimmung der Anfangsconstanten und die erste Extrapolation der Störungswerthe schon mit niedrigeren Differenzen ausgeführt werden können, wodurch die erste Rechnung nicht nur bequemer, sondern auch noch sicherer geworden wäre.

Die neuen Elemente sind jetzt noch vom Äquator auf die Ekliptik zu übertragen und lauten sodann:

Mittl. Äquin.	Epoche: 1870 Aug. 16·5 Osculation: 1873 Mai 5·0 1870·0		Epoche u. Osculation 1885 Febr. 21·5 1890·0
L	327° 29′ 44″27	327° 38′ 6″51	139° 3′ 20″70
π	108 41 50·38	108 50 12·62	110 44 49·26
ω	162 29 18·10	162 28 37·44	164 20 4·44
Ω	306 12 32·28	306 21 35·18	306 24 44·82
i	4 56 34·48	4 56 37·74	4 56 21·39
M	218° 47′ 53″89		28 18 31·44
φ	6 2 36·00		6 0 5·25
μ	849″931135		849″22203
$\log a$	0·4137485		0·4139903

Die gefundenen Correctionen sollen nun auch an jene Elemente angebracht werden, mit denen die Störungsrechnung nach der Methode der Variation der Constanten begonnen wurde und die sich am Beginne der vorliegenden Abhandlung vorfinden. Das Resultat lautet:

Epoche und Osculation: 1878 Juni 28·0 mittl. Zeit Berlin.

Mittl. Äquin.	1880·0	1890·0
L	285° 37' 13"68	285° 45' 35"95
π	109 9 41·57	109 18 3·84
Ω	306 19 44·17	306 28 47·14
i	4 56 37·51	4 56 40·78
M	176° 27' 32"11	
φ	5 56 30·36	
μ	848" 492715	
$\log a$	0·4142390	

Zum Schlusse folgen hier noch einige Angaben über die Periode, nach welcher die Oppositionen der Ate wieder mit denselben Jahrestagen zusammentreffen, also auch der geocentrische Lauf des Planeten dieselben Stellen des Himmels durchzieht. Sucht man das Verhältniss zwischen den Umlaufszeiten der Ate (1525·6 Tage) und der Erde, so erhält man als die ersten vier Näherungsbrüche:

$$\frac{1}{4},\ \frac{5}{21},\ \frac{6}{25},\ \frac{17}{71}.$$

Fünf Ate-Umläufe sind um 42 Tage kürzer als 21 Erdenjahre, sechs Ate-Umläufe aber um 22 Tage länger als 25 Erdenjahre, erst siebenzehn Ate-Umläufe stimmen mit 71 Erdenjahren bis auf etwa 2 Tage überein. Ein einfaches Verhältniss besteht also nicht.

Für die Praxis lässt sich aber schon das erste Näherungsverhältniss, nämlich $\frac{1}{4}$, zur Bestimmung des Zeitpunktes einer Opposition verwenden, wenn man an die vor 4 Jahren stattgefundene Oppositionszeit empirisch eine Zeitdifferenz anbringt; diese ist im Mittel —20 Tage. Da nämlich die synodische Umlaufszeit der Ate im Mittel 1 Jahr und 115 Tage beträgt, so dauern drei synodische Umläufe im Mittel 3 Jahre und 345 Tage, somit um 20 Tage weniger als 4 Jahre.

Während eines Umlaufes der Ate um die Sonne (etwas über 4 Jahre) treten also drei Oppositionen ein, so dass drei Reihen von Oppositionen entstehen, deren Zeitpunkte im Mittel

um je 4 (julianische) Jahre minus 20 Tage von einander entfernt sind und die im Laufe der Zeiten allmälig in einander übergehen werden. Zur Erläuterung dieser Regel gebe ich hier eine Zusammenstellung der bisherigen Oppositionen (in Rectascension) der Ate mit der Sonne; beigesetzt ist nebst der wahren Anomalie v auch die jeweilige Lichtintensität des Planeten J, wobei in üblicher Weise die zu $r = a$ und $\Delta = a-1$ gehörende Intensität als Einheit gilt.

I. Reihe.

v	J	☍	Zwischenzeit
211°	0·66	1870 August ... 12	
			4 Jahre —16 Tage
195	0·61	1874 Juli 27	
			4 „ —16 „
179	0·61	1878 Juli 11	
			4 „ —16 „
163	0·62	1882 Juni 25	
			4 „ —18 „
147	0·67	1886 Juni 7	

II. Reihe.

v	J	☍	Zwischenzeit
324°	1·60	1871 December . 4	
			4 Jahre —24 Tage
299	1·37	1875 November 10	
			4 „ —23 „
276	1·14	1879 October .. 18	
			4 „ —21 „
255	0·92	1883 September 27	
			4 „ —18 „
238	0·79	1887 September 9	

III. Reihe.

v	J	☍	Zwischenzeit
101°	0·96	1873 April 17	
			4 Jahre —21 Tage
80	1·14	1877 März 27	
			4 „ —21 „
56	1·39	1881 März 6	
			4 „ —24 „
31	1·64	1885 Februar .. 10	
			4 „ —25 „
6	1·75	1889 Jänner ... 16	

Da die Perihellänge der Ate gegenwärtig etwa 110° beträgt, so treten die Perihel-Oppositionen ($\odot = \pi \pm 180°$) am 10. Januar, die Aphel-Oppositionen ($\odot = \pi$) am 12. Juli ein. Es ist nun die Verfrühung der nach je 4 Jahren aufeinander folgenden Oppositionen in der Nähe des Aphels, also während der Sommermonate, geringer (I. Reihe), dagegen in der Nachbarschaft des Perihels, also während der Wintermonate, grösser als 20 Tage (siehe die III. und zum Theil auch die II. Reihe). Die Zwischenzeiten jeder Reihe sind zwar nahezu gleich, nehmen aber, während die Opposition bei stetig anderen Anomalien des Planeten eintritt, also auch über andere Monate hinwegrückt, in einem geringen Grade zu oder ab. Wie die Zusammenstellung lehrt, wird die I. Reihe bald in die III., die II. in die I., die III. in die II. übergehen, worauf die Oppositionszeiten zwar nicht auf dieselben Tage, aber doch in dieselben Monate fallen werden.

Specielle Störungen und Ephemeriden für die Planeten (114) Cassandra und (154) Bertha.

Von **Dr. Ferdinand Anton,**
Adjunct am k. k. astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1887.)

I.

Störungen und Ephemeriden für den Planeten (114) Cassandra.

(Ergänzung der im 87. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, II. Abtheilung ausgeführten Bestimmung der Bahn dieses Planeten.)

Die im LXXXVII. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften (II. Abtheilung, Jännerheft, Jahrgang 1883) von mir durchgeführte Bestimmung der Bahn des Planeten (114) Cassandra schliesst mit der Ermittlung der Jupiter- und Saturnstörungen bis Ende 1884 und mit der Aufstellung der Jahres- und Oppositionsephemeriden für die Jahre 1883 und 1884 ab.

Da für den Planeten von anderer Seite die Berechnung der allgemeinen Störungen in Aussicht genommen ist und ich ersucht wurde, die Rechnungen in der bisherigen Form noch für einige Zeit fortzusetzen, so gebe ich hier diese Fortsetzung für die Zeit von 1885 bis 1890, und zwar in der Art, dass die gegenwärtige Arbeit sich in Form und Inhalt an die eben erwähnte Publication unmittelbar anschliesst und mit dem Anfange des Jahres 1885 beginnt.

In der Opposition des Jahres 1883 ist der Planet in Palermo, Wien und Paris, in jener des Jahres 1884 in Wien und Paris beobachtet worden, und zwar finden sich die Wiener Beobachtungen im IV. Bande der Annalen der neuen Wiener Sternwarte (pag. 23 und pag. 61), die Beobachtungen von Palermo in den Astronomischen Nachrichten (Band 112, Nr. 2679) und die Pariser

Beobachtungen in den Comptes rendus (Band 97, pag. 506 und Band 99, pag. 946) publicirt.

Die Übereinstimmung der Beobachtungen mit den von mir gegebenen Ephemeriden ist besonders mit Rücksicht auf den Umstand, dass für die ganze Bahnbestimmung nur erste Potenzen der Störungen in Betracht gezogen wurden, eine vollständig genügende zu nennen, wie die folgenden Zusammenstellungen zeigen.

Opposition 1883.

	1883	Mittl. Ortszeit	app. α (114)	app. δ (114)	Parallaxe in α	Parallaxe in δ	Beob.-Ephem. $\alpha'-\alpha$	Beob.-Ephem. $\delta'-\delta$
Palermo.	April 6.	$10^h\,43^m\,32^s\!\cdot\!0$	$14^h\,9^m\,41^s\!\cdot\!97$	$-7°\,17'\,11''\!\cdot\!2$	$-0^s\!\cdot\!19$	$+4^s\!\cdot\!2$	$-1^s\!\cdot\!82$	$+2''\!\cdot\!6$
Palermo.	„ 7.	10 15 35·0	14 8 59·36	−7 10 55·0	−0·22	+4·2	−1·70	−1·7
Paris ...	„ 30.	11 16 28·0	13 50 38·66	−4 49 55·5	0·00	+4·8	−1·54	+7·0
Wien ...	Mai 1.	10 5 55·3	13 49 57·34	−4 45 22·4	−0·08	+4·8	−1·64	+3·4
Paris ...	„ 2.	11 7 7·0	13 49 8·94	−4 39 59·8	0·00	+4·8	−1·75	+6·9
Wien ...	„ 12.	10 59 35·7	13 42 36·84	−3 59 42·0	+0·04	+4·5	−1·61	+6·1

Opposition 1884.

Um die letzte Pariser Beobachtung dieser Opposition mit der Rechnung vergleichen zu können, muss zunächst die für 1884 gegebene Oppositions-Ephemeride in Etwas erweitert werden; es findet sich:

12^h mittl. Zeit Berlin	app. α (114)	app. δ (114)	log. ρ	Lichtzeit
1884 Aug. 20.	$20^h\,30^m\,37^s\!\cdot\!51$	−15° 8' 2"4	0·312761	$17^m\,2^s\!\cdot\!8$
21.	20 29 56·19	−15 12 20·2	0·314029	17 5·8
22.	20 29 15·88	−15 16 35·0	0·315347	17 8·9
23.	20 28 36·62	−15 20 46·5	0·316715	17 12·2
24.	20 27 58·46	−15 24 54·7	0·318131	17 15·5

Die Beobachtungen dieser Opposition sind die folgenden:

	1884	Mittlere Ortszeit	app. α (114)	app. δ (114)	Parallaxe in α	Parallaxe in δ	Beob.-Ephem. $\alpha'-\alpha$	Beob.-Ephem. $\delta'-\delta$
Wien..	Juli 21.	$12^h\,45^m\,40^s\!\cdot\!0$	$20^h\,55^m\,8^s\!\cdot\!13$	$-12°\,51'\,58''\!\cdot\!7$	$-0^s\!\cdot\!01$	$+3^s\!\cdot\!9$	$+1^s\!\cdot\!61$	$+9''\!\cdot\!2$
Paris..	Aug. 2.	11 57 8·0	20 45 0·10	−13 45 30·7	0·00	+3·9	+1·94	+10·9
Paris..	„ 23.	10 18 17·0	20 28 40·46	−15 20 26·7	0·00	+3·8	+1·83	+10·6

Das Fehlertableau namentlich der Opposition von 1884 zeigt, dass die höheren Störungsglieder bereits einen merkbaren Einfluss auf die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung äussern; da die Beobachtungen der letzteren Opposition schon $4^1/_2$ Jahre von der Osculationsepoche der Elemente (1880 Jänner 9·0), mit denen die Störungsrechnung ausgeführt ist, entfernt liegen, so sind die obigen Ephemeriden-Correctionen immerhin als mässige zu bezeichnen.

Um das Anwachsen jener höheren Glieder zum Theil zu beseitigen, wurden für die Fortführung der Störungsrechnung von 1885 an zunächst neue osculirende Elemente gebildet und zugleich das Äquinoctium gewechselt, das heisst auf das mittlere Äquinoctium von 1890·0 übergegangen. Die neue Osculationsepoche, 1884 December 13·0 ist wieder so gewählt, dass dieselbe zwischen zwei Epochen der Störungsrechnung in die Mitte fällt, und aus der Störungstafel, Seite 398 der vorangegangenen Abhandlung (Band 87 der Sitzungsberichte, II. Abtheilung, Jännerheft 1883) ergeben sich für diese Epoche die folgenden Störungen jener Bahnelemente, die sich auf Seite 393 eben derselben Abhandlung angeführt finden:

$$\begin{aligned}
\Delta L &= -49'35'02\\
\Delta\pi &= +31\ 24\cdot52\\
\Delta\Omega &= -\ 7\ 40\cdot02\\
\Delta i &= -\ \ 22\cdot68\\
\Delta\varphi &= -11\ 33\cdot11\\
\Delta\mu &= -1'44425.
\end{aligned}$$

Die Vereinigung dieser Störungen mit jenen Elementen gibt, da die Epochendifferenz $t-t_0 = 1884$ December $13\cdot0 - 1880$ Jänner $9\cdot0 = 1800$ Tage beträgt, somit

$$(t-t_0)\mu_0 = 1800\times811'05675 = 45°31'42'15$$

und

$$L_0+(t-t_0)\mu_0 = 333°59'33'61$$

gefunden wird, zunächst als für 1884 December 13·0 osculirende, aber noch auf die mittlere Ekliptik von 1880·0 bezügliche Elemente:

$$L = 333^\circ\ 9'58'59$$
$$\pi = 153\ 14\ 30{\cdot}37$$
$$\Omega = 164\ 20\ 40{\cdot}97$$
$$i = 4\ 54\ 7{\cdot}10;$$

für die Übertragung dieser Elemente auf das Äquinoctium 1890·0 findet man zunächst die Grössen

$$\delta L = \delta\pi = +8'22'46$$
$$\delta\Omega = +8\ 13{\cdot}77$$
$$\delta i = -\ 4{\cdot}74$$

und hiemit endlich die folgenden neuen osculirenden Bahnelemente für die Weiterführung der Rechnung, also zunächst für die Anlage der neuen Störungsrechnung:

(114) Cassandra.

Epoche und Osculation 1884 December 13·0.

Mittlere Ekliptik 1890·0

$$L = 333^\circ 18'21'05$$
$$M = 179\ 55\ 28{\cdot}22$$
$$\pi = 153\ 22\ 52{\cdot}83$$
$$\Omega = 164\ 28\ 54{\cdot}74$$
$$i = 4\ 54\ 2{\cdot}36$$
$$\varphi = 7\ 50\ 14{\cdot}47$$
$$\mu = 809''61250$$
$$\log a = 0{\cdot}4278196.$$

Die Störungsrechnung ist wieder für ein 40tägiges Zeitintervall angelegt worden und wieder wurden erste Potenzen der Störungen durch Jupiter und Saturn in Rechnung gezogen; mit den ebenfalls auf das mittlere Äquinoctium von 1890·0 bezogenen Werthen

	für Jupiter	für Saturn
Ω_1	99°20'31'6	112°41'48'8
i_1	1 18 33·2	2 29 34·2

finden sich in der Bezeichnungsweise der mehrfach erwähnten früheren Abhandlung für die Berechnung der Distanzen des

gestörten Planeten von den beiden störenden Planeten die Constanten

	für Jupiter	für Saturn
$\Omega_1+\Phi_1$ ...	359°43'13"2	14°40'22"1
J ...	4 30 32·9	3 53 12·3
$\Phi-\omega_0$ ...	206 23 23·1	221 22 31·2
$\frac{wk''m_1}{\sqrt{p_0}}=\varkappa$ ...	1·921920	1·39797,

und endlich aus den obigen Bahnelementen die von dem gestörten Planeten allein abhängigen, logarithmisch angesetzten Grössen:

$$(1)=1\cdot068398, \qquad (6)=8\cdot835695,$$
$$(2)=9_n235545, \qquad (7)=8\cdot631367,$$
$$(3)=0_n520523, \qquad (8)=1_n284978,$$
$$(4)=9\cdot255365, \qquad (9)=0\cdot865308,$$
$$(5)=0_n296955, \qquad (10)=0\cdot423745.$$

Mit diesen Zahlenwerthen gibt die wirkliche Durchführung der Störungsrechnung die in den folgenden Tafeln angeführten Resultate und es ist auch hier zu bemerken, dass die Differentialquotienten der Störungen durch Jupiter und Saturn vor der Integration für die einzelnen Epochen vereinigt wurden. Der Vollständigkeit wegen mögen hier noch die Anfangsconstanten der summirten Reihen für die einzelnen Elemente angesetzt werden; es ergaben sich für dieselben die Werthe:

	$'f(a-\frac{1}{2}w)$		$'f(a-\frac{1}{2}w)$	$''f(a-w)$
für L	−0'014,	für i	+0'001,	—
π	−0·037,	φ	−0·006,	—
Ω	−0·020,	μ	−0·0073,	+0'0208;

hiebei entsprechen die für $'f(a-\frac{1}{2}w)$ angesetzten Zahlen der Osculationsepoche 1884 December 13·0, die für $''f(a-w)$ angesetzte Constante der doppelt summirten Function der Epoche 1884 November 23·0.

(114) Cassandra.

Heliocentrischer Lauf des Planeten 114, in seiner ungestörten Bahn.

0h mittl. Zeit Berlin	v_0	$\log r_0$	$\log \frac{1}{(\rho)_{24}}$	$\log \frac{1}{(\rho)_{\hbar}}$
1884 Nov. 23....	176°29'26"8	0·483208	9·076036	8·97949
1885 Jänner 2....	183 23 36·0	0·483216	9 076326	8·98955
Febr. 11....	190 18 41·2	0·482230	9·077452	9·00055
März 23....	197 16 37·0	0·480254	9·079440	9·01246
Mai 2....	204 19 19·8	0·477293	9·082323	9·02527
Juni 11....	211 28 48·7	0·473360	9·086147	9·03897
Juli 21....	218 47 6·4	0·468475	9·090970	9·05353
Aug. 30....	226 16 20·7	0·462665	9·096864	9·06887
Octob. 9....	233 58 42·7	0·455972	9·103917	9·08484
Nov. 18....	241 56 28·4	0·448459	9·112236	9·10121
Dec. 28....	250 11 55·2	0·440209	9·121247	9·11763
1886 Febr. 6....	258 47 18 9	0·431339	9·133195	9·13365
März 18....	267 44 49·1	0·422003	9·146143	9·14859
April 27....	277 6 19·3	0 412405	9·160175	9·16158
Juni 6....	286 53 16·8	0·402797	9·177889	9·17165
Juli 16....	297 6 26·5	0·393490	9·197089	9·17776
Aug. 25....	307 45 34·3	0·384839	9·218771	9·17906
Octob. 4....	318 49 10·2	0·377239	9·243103	9·17502
Nov. 13....	330 14 12·7	0·371082	9·270182	9·16571
Dec. 23....	341 56 6·7	0·366728	9·299993	9·15175
1887 Febr. 1....	353 48 51·3	0·364455	9·332344	9·13418
März 13....	5 45 25·3	0·364415	9·366773	9·11421
April 22....	17 38 25·8	0·366610	9·402455	9·09310
Juni 1....	29 20 49·8	0·370892	9·438091	9·07182
Juli 11....	40 46 34·0	0·376990	9·471851	9·05117
Aug. 20....	51 59 59·8	0·384546	9·501445	9·03168
Sept. 29....	62 31 2·5	0·393164	9·524444	9·01370
Nov. 8....	72 45 8·9	0·402456	9·538828	8·99735
Dec. 18....	82 33 2·3	0·412058	9·543676	8·98268
1888 Jänner 27....	91 55 56·2	0·421662	9·539464	8·96967
März 7....	100 53 46·2	0·431010	9·527791	8·95827
April 16....	109 29 55·4	0·439900	9·510786	8·94838
Mai 26....	117 46 2·5	0·448175	9·490494	8·93991
Juli 5....	125 44 24·1	0·455716	9 468566	8·93277
Aug. 14....	133 27 17·1	0·462438	9·446169	8·62688
Sept. 23....	140 56 57·4	0·468281	9·424066	8·92216
Nov. 2....	148 15 36·6	0·473202	9·402704	8·91855
Dec. 12...	155 25 22·5	0·477169	9·382321	8·91600
1889 Jänner 21....	162 28 17·3	0 480164	9·363025	8·91447
März 2....	169 26 21·5	0·482176	9·344826	8·91394
April 11....	176 21 30·9	0·483198	9·327690	8·91440
Mai 21....	183 15 40·1	0·483226	9·311554	8·91582
Juni 30....	190 10 43·2	0·482258	9·296348	8·91822
Aug. 9....	197 8 34·6	0·480300	9·281991	8·92163
Sept. 18....	204 11 10·7	0.477359	9 268405	8·92605
Octob. 28....	211 20 30·4	0·473445	9·255521	8·93153
Dec. 7....	218 38 37·2	0·468577	9·243276	8·93812
1890 Jänner 16....	226 7 37·6	0·462784	9·231617	8·94585

(114) Cassandra.

Numerische Differentialquotienten für die Störungen der Elemente durch Jupiter.

0^h mittl. Zeit Berlin	$40\frac{dL}{dt}$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$40\frac{di}{dt}$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$40^2\frac{d\mu}{dt}$
1884 Nov. 23...	−10·592	+ 32·264	− 0·883	+ 0·289	+ 1·388	+0·2106
1885 Jänner 2...	−10·369	+ 33·012	− 0·430	+ 0·271	+ 1·581	+0·3963
Febr. 11...	−10·018	+ 34·377	− 0·040	+ 0·247	+ 1·745	+0·5776
März 23.	− 9·542	+ 36·292	+ 0·277	+ 0·219	+ 1.861	+0·7539
Mai 2...	− 8·944	+ 38 665	+ 0·514	+ 0·187	+ 1·913	+0·9244
Juni 11...	− 8·226	+ 41·378	+ 0·667	+ 0·153	+ 1·888	+1 0880
Juli 21...	− 7·389	+ 44·272	+ 0·736	+ 0·120	+ 1·773	+1·2423
Aug. 30...	− 6 442	+ 47·155	+ 0·727	+ 0·088	+ 1·56)	+1·3848
Octob. 9...	− 5·391	+ 49·806	+ 0·646	+ 0·059	+ 1·248	+1·5116
Nov. 18...	− 4·245	+ 51 959	+ 0 507	+ 0 035	+ 0 842	+1·6175
Dec. 28...	− 3·019	+ 53·321	+ 0·326	+ 0·017	+ 0·363	+1·6957
1886 Febr. 6...	− 1·732	+ 53·590	+ 0·124	+ 0·004	− 0·157	+1·7370
März 18...	− 0·407	+ 52·480	− 0 076	− 0·002	− 0·663	+1·7300
April 27...	+ 0·918	+ 49·761	− 0·248	− 0·001	− 1·080	+1·6601
Juni 6...	+ 2·201	+ 45·342	− 0·364	+ 0·003	− 1·307	+1·5101
Juli 16...	+ 3·386	+ 39·348	− 0·400	+ 0·010	− 1·218	+1·2599
Aug. 25...	+ 4·402	+ 32·213	− 0·338	+ 0·015	− 0·679	+0·8834
Octob. 4..	+ 5·157	+ 24·764	− 0·176	+ 0·012	+ 0·446	+0·3751
Nov. 13...	+ 5·531	+ 18·220	+ 0 065	− 0·006	+ 2·255	−0·2948
Dec. 23...	+ 5·356	+ 14·062	+ 0·321	− 0·049	+ 4·777	−1·1238
1887 Febr. 1...	+ 4·404	+ 13·721	+ 0·463	− 0·127	+ 7·927	−2·0913
März 13...	+ 2·370	+ 17·972	+ 0·275	− 0·251	+11·468	−3·1388
April 22...	− 1·104	+ 26·132	− 0·573	− 0·427	+15·003	−4·1498
Juni 1...	− 6·328	+ 35·147	− 2 502	− 0·649	+17·990	−4·9328
Juli 11...	−13 341	+ 39·195	− 5·932	− 0·889	+19·910	−5·2247
Aug. 20...	−21·555	+ 30·792	−11·011	− 1·092	+20·394	−4·7513
Sept. 29...	−29·508	+ 4·403	−17·291	− 1·178	+19·565	−3·370)
Nov. 8...	−35·142	− 38.644	−23·558	− 1 086	+18·048	−1·2335
Dec. 18...	−36·782	− 88·454	−28·248	− 0·810	+16·667	+1·1886
1888 Jänner 27...	−34·199	−131·466	−30·263	− 0·418	+15·929	+3·3280
März 7...	−28·249	−158.116	−29·495	− 0 009	+15·752	+4·8057
April 16...	−20·865	−166·420	−26·640	+ 0·336	+15·884	+5·5412
Mai 26...	−13·408	−160·010	−22·655	+ 0·579	+15·827	+5·6637
Juli 5...	− 6·743	−144·452	−18·347	+ 0·719	+15·408	+5·3717
Aug. 14...	− 1·226	−124·725	−14·238	+ 0·770	+14·574	+4·8429
Sept. 23...	+ 3·103	−104·366	−10 603	+ 0·756	+13·379	+4·2045
Nov. 2...	+ 6·356	− 85·518	− 7·552	+ 0·696	+11·920	+3·5362
Dec. 12...	+ 8·690	− 69 292	− 5·096	+ 0·606	+10·297	+2·8826
1889 Jänner 21...	+10·267	− 56·154	− 3·201	+ 0·501	+ 8·605	+2·2669
März 2...	+11·228	− 46·154	− 1·809	+ 0·389	+ 6·922	+1·6982
April 11...	+11·692	− 39·131	− 0·856	+ 0 278	+ 5·307	+1·1785
Mai 21...	+11·751	− 34·808	− 0·279	+ 0·173	+ 3·809	+0·7065
Juni 30...	+11·479	− 32·851	− 0·015	+ 0·078	+ 2 467	+0·2789
Aug. 9..	+10·936	− 32·902	− 0·005	− 0·004	+ 1·308	−0·1077
Sept. 18...	+10·169	− 34·593	− 0·194	− 0·071	+ 0·354	−0·4568
Octob. 28...	+ 9·220	− 37·550	− 0·530	− 0·123	− 0·381	−0·7711
Dec. 7...	+ 8·117	− 41·400	− 0·963	− 0·158	− 0·886	−1·0524
1890 Jänner 16..	+ 6·894	− 45·759	− 1·447	− 0·176	− 1·159	−1·3017

(114) Cassandra.

Numerische Differentialquotienten für die Störungen der Elemente durch Saturn.

0^h mittl. Zeit Berlin	$40\frac{dL}{dt}$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$40\frac{di}{dt}$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$40^2\frac{d\mu}{dt}$
1884 Nov. 23...	+0°172	—0°801	—0°061	+0°020	+0°541	+0°1126
1885 Jänner 2...	+0·289	—0·660	—0·029	+0·018	+0·498	+0·1006
Febr. 11...	+0·396	—0·613	—0·002	+0·015	+0·439	+0·0839
März 23...	+0·489	—0·697	+0·015	+0·012	+0·365	+0·0621
Mai 2...	+0·558	—0·945	+0·020	+0·007	+0·279	+0·0354
Juni 11...	+0·559	—1·381	+0·009	+0·002	+0·186	+0·0036
Juli 21...	+0·603	—2·024	—0·021	—0·003	+0·094	—0·0327
Aug. 30...	+0·564	—2·866	—0·072	—0·009	+0·006	—0·0728
Octob. 9...	+0·470	—3·874	—0·148	—0·014	—0·070	—0·1152
Nov. 18...	+0·320	—4·975	—0·249	—0·017	—0·124	—0·1571
Dec. 28...	+0·110	—6.049	—0·373	—0·019	—0·155	—0·1943
1886 Febr. 6...	—0·155	—6·935	—0·513	—0·018	—0·166	—0·2213
März 18.	—0·456	—7·434	—0·655	—0 013	—0·164	—0·2307
April 27...	—0·764	—7·369	—0·780	—0·005	—0·172	—0·2149
Juni 6...	—1·029	—6·650	—0·861	+0·007	—0·214	—0·1687
Juli 16...	—1·200	—5·362	—0·876	+0·021	—0·311	—0·0930
Aug. 25...	—1·235	—3·792	—0 812	+0·035	—0·465	+0·0026
Octob. 4...	—1·124	—2·330	—0·675	+0·045	—0·647	+0·1003
Nov. 13...	—0·892	—1·298	—0·493	+0·049	—0·805	+0·1793
Dec. 23...	—0·590	—0·782	—0·304	+0·047	—0·886	+0·2246
1887 Febr. 1...	—0·283	—0·628	—0·145	+0·040	—0·865	+0·2309
März 13...	—0 016	—0·563	—0·033	+0·030	—0·750	+0·2036
April 22...	+0·185	—0·362	+0·026	+0·020	—0·577	+0·1553
Juni 1...	+0·312	+0·084	+0·039	+0·010	—0·387	+0·0942
Juli 11...	+0·367	+0·751	+0·017	+0·003	—0·215	+0·0342
Aug. 20...	+0·364	+1·539	—0·027	—0·003	—0·084	—0·0193
Sept. 29.	+0·313	+2·326	—0·081	—0·005	+0·001	—0·0625
Nov. 8...	+0·226	+3·014	—0·136	—0·006	+0·044	—0·0946
Dec. 18...	+0·114	+3·537	—0·181	—0·005	+0·053	—0·1157
1888 Jänner 27...	—0·011	+3·866	—0·231	—0·003	+0·041	—0·1270
März 7...	—0·141	+4·005	—0·264	0·000	+0·020	—0·1300
April 16...	—0·269	+3·982	—0·287	+0·004	—0·003	—0·1264
Mai 26...	—0·390	+3·831	—0·296	+0·008	—0·021	—0·1173
Juli 5...	—0·501	+3·595	—0·295	+0·012	—0·028	—0·1042
Aug. 14...	—0·596	+3·316	—0·284	+0·015	—0·025	—0·0883
Sept. 23...	—0·675	+3·028	—0·264	+0·019	—0·009	—0·0699
Nov. 2...	—0·735	+2·764	—0·237	+0·022	+0·017	—0·0502
Dec. 12...	—0·775	+2·548	—0·204	+0·024	+0·051	—0·0297
1889 Jänner 21...	—0·795	+2·379	—0·167	+0·026	+0·093	—0·0090
März 2...	—0·794	+2·320	—0·127	+0·027	+0·136	+0·0116
April 11...	—0·775	+2·320	—0·086	+0·028	+0·181	+0·0316
Mai 21...	—0·737	+2·394	—0·045	+0·028	+0·223	+0·0508
Juni 30...	—0·680	+2·533	—0·005	+0·027	+0·259	+0·0686
Aug. 9...	—0·606	+2·722	+0·032	+0·026	+0·287	+0·0846
Sept. 18...	—0·517	+2·939	+0·064	+0·024	+0·305	+0·0984
Octob. 28...	—0·415	+3·157	+0·091	+0 021	+0·311	+0·1095
Dec. 7...	—0·302	+3·345	+0·112	+0·018	+0·304	+0·1174
1890 Jänner 16...	—0·182	+3·458	+0·126	+0·015	+0·287	+0·1212

(114) Cassandra.

Störungen der Elemente.

Vereinigte Wirkungen von ♃ und ♄.

(Osculationsepoche t_0 = 1884 December 13·0.)

0h mittl. Zeit Berlin	$t-t_0$	ΔL_1	ΔL_2	$\Delta\pi$	$\Delta\Omega$	Δi	$\Delta\varphi$	$\Delta\mu$
1884 Nov. 23.....	− 20	+0′ 5″17	+ 0′ 0″05	− 0′15″82	+0′ 0″41	−0″15	−0′ 0″98	−0″0046
1885 Jänner 2.....	+ 20	−0 5·09	+ 0 0·06	+ 0 16·04	−0 0·29	+0·15	+0 1·02	+0·0057
Febr. 11.....	+ 60	−0 14·95	+ 0 0·56	+ 0 49·06	−0 0·55	+0·42	+0 3·16	+0·0202
März 23.....	+ 100	−0 24·29	+ 0 1·72	+ 1 23·71	−0 0·40	+0·67	+0 5·37	+0·0387
Mai 2.	+ 140	−0 33·02	+ 0 3·70	+ 2 0·35	+0 0·02	+0·88	+0 7·58	+0·0609
Juni 11.....	+ 180	−0 41·04	+ 0 6·64	+ 2 39·20	+0 0·64	+1·06	+0 9·72	+0·0866
Juli 21.....	+ 220	−0 48·25	+ 0 10·67	+ 3 20 33	+0 1·34	+1·19	+0 11·70	+0·1154
Aug. 30.....	+ 260	−0 54·58	+ 0 15·90	+ 4 3·63	+0 2 03	+1·29	+0 13·43	+0·1469
Octob. 9.....	+ 300	−0 59·99	+ 0 22·45	+ 4 48·78	+0 2·62	+1·35	+0 14·81	+0·1808
Nov. 18.....	+ 340	−1 4·41	+ 0 30·39	+ 5 35·29	+0 3·00	+1·38	+0 15·76	+0·2166
Dec. 28.....	+ 380	−1 7·83	+ 0 39·79	+ 6 22·49	+0 3·11	+1·39	+0 16·23	+0·2536
1886 Febr. 6.....	+ 420	−1 10·23	+ 0 50·69	+ 7 9·54	+0 2·89	+1·38	+0 16·17	+0·2914
März 18.....	+ 460	−1 11·61	+ 1 3·11	+ 7 55·47	+0 2·33	+1·37	+0 15·59	+0·3292
April 27.....	+ 500	−1 11·96	+ 1 17·02	+ 8 39·28	+0 1·44	+1·36	+0 14·54	+0·3661
Juni 6.....	+ 540	−1 11·30	+ 1 32·37	+ 9 19·91	+0 0·31	+1·36	+0 13·14	+0·4010
Juli 16.....	+ 580	−1 9·62	+ 1 49·05	+ 9 56·33	−0 0·95	+1·38	+0 11·60	+0·4325
Aug. 25.....	+ 620	−1 6·94	+ 2 6·89	+10 27·59	−0 2·19	+1·42	+0 10·21	+0·4585
Octob. 4.....	+ 660	−1 3·32	+ 2 25·62	+10 53·02	−0 3·20	+1·47	+0 9·48	+0·4759
Nov. 13.....	+ 700	−0 58·95	+ 2 44·80	+11 12·61	−0 3·84	+1·53	+0 10·04	+0·4808
Dec. 23.....	+ 740	−0 54·20	+ 3 3·86	+11 27·48	−0 4·04	+1·55	+0 12·65	+0·4685

0h mittl. Zeit Berlin	$t-t_0$	ΔL_1	ΔL_2	$\Delta\pi$	$\Delta\delta_0$	Δi	$\Delta\varphi$	$\Delta\mu$
1887 Febr. 1.....	+ 780	—0'49"68	+ 3'21"99	+11'40"31	—0' 3"86	+1"51	+0'18"07	+0"4344
März 13.....	+ 820	—0 46·33	+ 3 36·26	+11 55·19	—0 3·53	+1·36	+0 26·94	+0·3746
April 22.....	+ 860	—0 45·47	+ 3 51·60	+12 16·52	—0 3·61	+1·05	+0 39·53	+0·2877
Juni 1.....	+ 900	—0 48·78	+ 4 0·95	+12 47·13	—0 5·00	+0·53	+0 55·61	+0·1766
Juli 11.....	+ 940	—0 58·13	+ 4 5·51	+13 25·43	—0 9·05	—0·23	+1 14·38	+0·0499
Aug. 20.....	+ 980	—1 15·16	+ 4 4·95	+14 2·90	—0 17·40	—1·23	+1 34·51	—0·0765
Sept. 29.....	+1020	—1 40·46	+ 3 59·69	+14 24·01	—0 31·54	—2·38	+1 54·54	—0·1809
Nov. 8.....	+1060	—2 12·78	+ 3 51·06	+14 10·65	—0 52·14	—3·54	+2 13·39	—0·2416
Dec. 18.....	+1100	—2 48·94	+ 3 41·13	+13 10·39	—1 18·40	—4·50	+2 30·76	—0·2448
1888 Jänner 27.....	+1140	—3 24·67	+ 3 32·25	+11 23·08	—1 48·10	—5·13	+2 47·05	—0·1903
März 7.....	+1180	—3 56·13	+ 3 26·52	+ 9 0·68	—2 18·44	—5·34	+3 2·90	—0·0903
April 16.....	+1220	—4 20·95	+ 3 25·40	+ 6 20·98	—2 46·92	—5·17	+3 18·75	+0·0373
Mai 26.....	+1260	—4 38·38	+ 3 29·64	+ 3 40·68	—3 11·92	—4·69	+3 34·62	+0·1754
Juli 5.....	+1300	—4 48·81	+ 3 39·39	+ 1 11·63	—3 32·72	—4·03	+3 50·24	+0·3112
Aug. 14.....	+1340	—4 53·25	+ 3 54·40	— 0 59·67	—3 49·27	—3·26	+4 5·24	+0·4368
Sept. 23.....	+1380	—4 52·85	+ 4 14·15	— 2 50·99	—4 1·91	—2·48	+4 19·22	+0·5480
Nov. 2.....	+1420	—4 48·74	+ 4 38·03	— 4 22·86	—4 11·19	—1·73	+4 31·89	+0 6433
Dec. 12.....	+1460	—4 41·91	+ 5 5·40	— 5 37·36	—4 17·69	—1·05	+4 43·05	+0·7225
1889 Jänner 21.....	+1500	—4 33·16	+ 5 35·62	— 6 37·36	—4 21·98	—0·47	+4 52·57	+0·7863
März 2.....	+1540	—4 23·16	+ 6 8·11	— 7 25·90	—4 24·59	0·00	+5 0·44	+0·8358
April 11.....	+1580	—4 12·45	+ 6 42·31	— 8 5·99	—4 26·00	+0·36	+5 6·71	+0·8722
Mai 21.....	+1620	—4 1·46	+ 7 17·72	— 8 40 35	—4 26·60	+0·61	+5 11·46	+0·8967
Juni 30.....	+1660	—3 50·53	+ 7 53·90	— 9 11·54	—4 26·75	+0·76	+5 14·82	+0·9104
Aug. 9.....	+1700	—3 39·94	+ 8 30·42	— 9 41·64	—4 26·73	+0·83	+5 16·97	+0·9143
Sept. 18.....	+1740	—3 29·94	+ 9 6·93	—10 12·44	—4 26·77	+0·81	+5 18·08	+0·9095
Octob. 28.....	+1780	—3 20·70	+ 9 43·08	—10 45·37	—4 27·04	+0·74	+5 18·36	+0·8967
Dec. 7.....	+1820	—3 12·37	+10 18·57	—11 21·53	—4 27·68	+0·62	+5 18·01	+0·8767
1890 Jänner 16.....	+1860	—3 5·10	+10 53·13	—12 1·67	—4 28·76	+0·46	+5 17·27	+0·8502

(114) Cassandra.

Tafel für die Ermittlung der Oppositionszeiten ($180°+l=\odot$).

0h mittl. Zeit Berlin	$180°+l$		$\odot$		0h mittl. Zeit Berlin	$180°+l$		$\odot$	
1884 Nov. 23...	149°9		241°6		1887 Juli 11...	14°1		108°8	
1885 Jän. 2...	156·8	+ 6·9	282·3	+40·7	Aug. 20...	25·1	+11·0	147·1	+38·3
Febr. 11...	163·7	+ 6·9	322·9	+40·6	Sept. 29...	35·8	+10·7	186·0	+38·9
März 23...	170·6	+ 6·9	3·0	+40·1	Nov. 8...	46·0	+10 2	225·7	+39·7
Mai 2...	177·6	+ 7·0	42·2	+39·2	Dec. 18...	55·9	+ 9·9	266·3	+40·6
Juni 11...	184·8	+ 7·2	80·6	+38·4	1888 Jän. 27...	65·3	+ 9·4	307·1	+40·8
Juli 21...	192·1	+ 7·3	118·8	+38·2	März 7...	74·3	+ 9·0	347·4	+40·3
Aug. 30...	199·6	+ 7·5	157·2	+38·4	April 16...	82·9	+ 8·6	26·9	+39·5
Oct. 9...	207·3	+ 7·7	196·3	+39·1	Mai 26...	91·2	+ 8·3	65·6	+38·7
Nov. 18...	215·2	+ 7·9	236·3	+40·0	Juli 5...	99·2	+ 8·0	103·8	+38·2
Dec. 28...	223·5	+ 8·3	276·9	+40·6	Aug. 14...	106·9	+ 7·7	142·1	+38·3
1886 Febr. 6...	232·1	+ 8·6	317·6	+40·7	Sept. 23...	114·4	+ 7·5	180·9	+38·8
März 18...	241·1	+ 9·0	357·8	+40·2	Nov. 2...	121·7	+ 7·3	220·5	+39·6
April 27...	250·5	+ 9·4	37·1	+39·3	Dec. 12...	128·9	+ 7·2	261·0	+40·5
Juni 6...	260·3	+ 9·8	75·6	+38·5	1889 Jän. 21...	135·9	+ 7·0	301·7	+40·7
Juli 16...	270·5	+10·2	113·8	+38·2	März 2...	142·9	+ 7·0	342·1	+40·4
Aug. 25...	281·2	+10·7	152·1	+38·3	April 11...	149·8	+ 6·9	21·8	+39·7
Oct. 4...	292·3	+11·1	191·1	+39·0	Mai 21...	156·7	+ 6·9	60·6	+38·8
Nov. 13...	303·7	+11·4	231·0	+39·9	Juni 30...	163·6	+ 6·9	98·8	+38·2
Dec. 23...	315·4	+11·7	271·6	+40·6	Aug. 9...	170·5	+ 6·9	137·0	+38·2
1887 Febr. 1...	327·3	+11·9	312·3	+40·7	Sept. 18...	177·5	+ 7·0	175·7	+38·7
März 13...	339·2	+11·9	352·6	+40·3	Oct. 28...	184·6	+ 7·1	215·3	+39·6
April 22...	351·0	+11·8	32·0	+39·4	Dec. 7...	191·9	+ 7·3	255·6	+40·3
Juni 1...	2·7	+11·7	70·6	+38·6	1890 Jän. 16...	199·4	+ 7·5	296·5	+40·9

Hieraus ergeben sich als Oppositionsepochen die Zeiten:

1885 Oct. 22·7
1887 Febr. 22·1 (Planet im Perihel 1887 Febr. 22·4).
1888 Juni 28·9
1889 Sept. 20·2

Weiter gibt die vorangehende Störungstafel für die diesen Zeiten zunächst liegenden Epochen t der Störungsrechnung zur Bildung osculirender Oppositionselemente die folgenden Störungswerthe:

t	1885 Oct. 9·0	1887 Febr. 21·0	1888 Juli 5·0	1889 Sept. 18·0
$t-t_0$	+300	+800	+1300	+1740
$\mu_0(t-t_0)$	67°28' 3'75	179°54'50'00	292°21'36'25	31°18'45'75
ΔL	— 0 37·54	+ 2 42·64	1 9·42	+ 5 36·99
$\Delta\pi$	+ 4 48·78	+ 11 47·22	+ 1 11·63	— 10 12·44
$\Delta\Omega$	+ 0 2·62	— 0 3·69	— 3 32·72	— 4 26·77
Δi	+ 0 1·35	+ 0 1·45	— 0 4·03	+ 0 0·81
$\Delta\varphi$	+ 0 14·81	+ 0 22·05	+ 3 50·24	+ 5 18·08
$\Delta\mu$	+ 0'1808	+ 0'4078	+ 0'3112	+ 0'9095

Damit erhält man zur Berechnung der einzelnen Oppositionsephemeriden der Elementensysteme, sämmtlich bezogen auf die Ekliptik und das mittlere Äquinoctium von 1890·0:

Osculationsepoche t	1885 Oct. 9·0	1887 Febr. 21·0	1888 Juli 5·0	1889 Sept. 18·0
L	40°45'47'26	153°15'53'69	265°38'47'88	4°42'43'79
M	247 18 5·65	359 41 13·64	112 14 43·42	211 30 3·40
π	153 27 41·61	153 34 40·05	153 24 4·46	153 12 40·39
Ω	164 28 57·36	164 28 51·05	164 25 22·02	164 24 27·97
ω	348 58 44·25	349 5 49·00	348 58 42·44	348 48 12·42
i	4 54 3·71	4 54 3·81	4 53 58·33	4 54 3·17
φ	7 50 29·28	7 50 36·52	7 54 4·71	7 55 32·55
μ	809'7933	810'0203	809'9237	810'5220
$\log a$	0·4277549	0·4276738	0·4277083	0·4274945

Endlich hat man noch zur Berechnung der rechtwinkligen äquatorialen Coordinaten des Planeten die hieraus folgenden Formeln:

Für die Opposition 1885:

$$x = 9\cdot999887\, r \sin(243°30'56'1+v)$$
$$y = 9\cdot976381\, r \sin(153\ 57\ 34\cdot7+v)$$
$$z = 9\cdot507645\, r \sin(149\ 39\ 33\cdot1+v)$$

Für die Opposition 1887:

$$x = 9{\cdot}999887\, r \sin(243°37'54'{\cdot}6+v)$$
$$y = 9{\cdot}976382\, r \sin(154\ \ 4\ 33{\cdot}4+v)$$
$$z = 9{\cdot}507646\, r \sin(149\ 46\ 30{\cdot}0+v)$$

Für die Opposition 1888:

$$x = 9{\cdot}999886\, r \sin(243°27'19'{\cdot}5+v)$$
$$y = 9{\cdot}976373\, r \sin(153\ 54\ \ 3{\cdot}6+v)$$
$$z = 9{\cdot}507714\, r \sin(149\ 35\ 10{\cdot}8+v)$$

Für die Opposition 1889:

$$x = 9{\cdot}999885\, r \sin(243°15'55'{\cdot}7+v)$$
$$y = 9{\cdot}976376\, r \sin(153\ 42\ 41{\cdot}8+v)$$
$$z = 9{\cdot}507694\, r \sin(149\ 23\ 29{\cdot}2+v)$$

in denen die bei dem Radiusvector r stehenden Factoren logarithmisch angesetzt sind.

(114) Cassandra.

Jahresephemeriden.

0h mittl. Zeit Berlin			app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log ρ	log r
1884	Dec.	13.	21h 19m 8	+25m7	−14° 43′ 6	+1′ 47′ 6	0·5422	0·4833
1885	Jänner	2.	21 45·4	+27·3	−12 56·0	+2 10·1	0·5684	0·4832
	Jänner	22.	22 12·8	+28·0	−10 45·9	+2 27·7	0·5874	0·4829
	Febr.	11.	22 40·8	+28·3	− 8 18·2	+2 39·5	0·5993	0·4822
	März	3.	23 9·1	+28·2	− 5 38·7	+2 45·3	0·6042	0·4814
	März	23.	23 37·3	+27·8	− 2 53·4	+2 45·0	0·6021	0·4803
	April	12.	0 5·1	+27·1	− 0 8·4	+2 38·7	0·5935	0·4789
	Mai	2.	0 32·2	+26·0	+ 2 30·3	+2 26·4	0·5782	0·4773
	Mai	22.	0 58·2	+24·4	+ 4 56·7	+2 8·1	0·5562	0·4755
	Juni	11.	1 22·6	+22·2	+ 7 4·8	+1 43·6	0·5275	0·4734
	Juli	1.	1 44·8	+18·6	+ 8 48·4	+1 12·8	0·4921	0·4710
	Juli	21.	2 3·4	+13·6	+10 1·2	+0 34·9	0·4504	0·4685
	Aug.	10.	2 17·0	+ 6·5	+10 36·1	−0 10·0	0·4035	0·4657
	Aug.	30.	2 23·5	− 2·4	+10 26·1	−0 59·0	0·3543	0.4627
	Sept.	19.	2 21·1	−11·2	+ 9 27·1	−1 42·0	0·3087	0·4594
	Oct.	9.	2 9·9	−16·5	+ 7 45·1	−1 57·6	0·2763	0·4560
	Oct.	29.	1 53·4	−14·8	+ 5 47·5	−1 29·1	0·2671	0·4523
	Nov.	18.	1 38·6	− 7·2	+ 4 18·3	−0 28·9	0·2841	0·4485
	Dec.	8.	1 31·4	+ 2·5	+ 3 49·4	+0 35·7	0·3200	0·4444
	Dec.	28.	1 33·9	+11·1	+ 4 25·1	+1 26·8	0·3641	0·4402
1886	Jänner	17.	1 45·0	+18·2	+ 5 51·9	+2 0·7	0·4081	0·4358
	Febr.	6.	2 3·2	+23·6	+ 7 52·6	+2 18·7	0·4476	0·4314
	Febr.	26.	2 26·8	+27·9	+10 11·3	+2 23·2	0·4808	0·4267
	März	18.	2 54 7	+30·9	+12 34·5	+2 16·3	0·5072	0·4220
	April	7.	3 25·6	+33·8	+14 50·8	+1 59·9	0·5269	0·4172
	April	27.	3 59·4	+36·0	+16 50·7	+1 35·6	0·5402	0·4124
	Mai	17.	4 35·4	+37·5	+18 26 3	+1 4·5	0·5473	0·4076
	Juni	6.	5 12·9	+38·7	+19 31·0	+0 29·3	0·5488	0·4028
	Juni	26.	5 51·6	+39·1	+20 0·3	−0 8·6	0 5447	0·3981
	Juli	16.	6 30·7	−38·9	+19 51·7	−0 46·3	0·5352	0·3935
	Aug.	5.	7 9·6	+38·0	+19 5·4	−1 21·3	0·5202	0·3890
	Aug.	25.	7 47·6	+36·5	+17 44·1	−1 51·1	0·4996	0·3848
	Sept.	14.	8 24·1	+34·4	+15 53·0	−2 12·8	0·4730	0·3808
	Oct.	4.	8 58·5	+31·4	+13 40·2	−2 23·9	0·4402	0 3772
	Oct.	24.	9 29·9	+27·6	+11 16·3	−2 21·2	0·4007	0·3739
	Nov.	13.	9 57·5	+22·2	+ 8 55·1	−2 1·4	0·3543	0·3710
	Dec.	3.	10 19·7	+14·9	+ 6 53·7	−1 20·2	0·3014	0·3686
	Dec.	23.	10 34·6	+ 5·3	+ 5 33·5	−0 14·9	0·2439	0·3666
1887	Jänner	12.	10 39·9	− 5·8	+ 5 18·6	+1 6·2	0·1870	0·3652
	Febr.	1.	10 34·1	−14·4	+ 6 24·8	+2 12·4	0·1413	0·3643
	Febr.	21.	10 19·7	−14·9	+ 8 37·2	+2 21·6	0·1215	0·3640
	März	13.	10 4·8	− 6·9	+10 58·8	+1 32·0	0·1354	0·3642
	April	2.	9 57·9	+ 4·3	+12 30·8	+0 20·5	0·1764	0·3650
	April	22.	10 2·2	+14·2	+12 51·3	−0 45·6	0·2303	0·3664
	Mai	12.	10 16·4	+21·3	+12 5·7	−1 39·0	0·2862	0·3683
	Juni	1.	10 37·7	+26·1	+10 26·7	−2 19·8	0·3385	0·3706
	Juni	21.	11 3·8		+ 8 6·9		0·3851	0·3734

(114) Cassandra.

Jahresephemeriden.

0h mittl. Zeit Berlin			app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log ρ	log r
1887	Juni	21.	11h 3m8	+29m1	+ 8° 6·9	−2°49·7	0·3851	0·3734
	Juli	11.	11 32·9	+31·2	+ 5 17·2	−3 10·1	0·4256	0·3767
	Juli	31.	12 4·1	+32·7	+ 2 7·1	−3 20·9	0·4599	0·3804
	Aug.	20.	12 36·8	+33·8	− 1 13·8	−3 23·4	0·4884	0·3843
	Sept.	9.	13 10·6	+34·9	− 4 37·2	−3 17·0	0·5111	0·3885
	Sept.	29.	13 45·5	+35·8	− 7 54·2	−3 3·8	0 5283	0·3929
	Oct.	19.	14 21·3	+36·5	−10 58·0	−2 41·8	0·5398	0·3975
	Nov.	8.	14 57·8	+36·9	−13 39·8	−2 14·2	0·5457	0·4022
	Nov.	28.	15 34·7	+36·8	−15 54·0	−1 41·4	0·5457	0·4070
	Dec.	18.	16 11·5	+36·0	−17 35·4	−1 6·0	0·5396	0·4119
1888	Jänner	7.	16 47·5	+34·3	−18 41·4	−0 30 2	0·5272	0·4167
	Jänner	27.	17 21·8	+31·6	−19 11·6	+0 1·9	0·5084	0·4215
	Febr.	16.	17 53·4	+27·5	−19 9·7	+0 28·6	0·4830	0·4263
	März	7.	18 20·9	+22·0	−18 41·1	+0 45·5	0·4511	0·4309
	März	27.	18 42·9	+14·9	−17 55·6	+0 51·0	0·4132	0·4354
	April	16.	18 57·8	+ 6·0	−17 4·6	+0 43·7	0·3708	0·4399
	Mai	6.	19 3·8	− 4·3	−16 20·9	+0 24·1	0·3276	0·4441
	Mai	26.	18 59 5	−13·4	−15 56·8	−0 2·1	0·2897	0·4482
	Juni	15.	18 46·1	−18·1	−15 58·9	−0 25·7	0·2667	0·4521
	Juli	5.	18 28·0	−15·4	−16 24·6	−0 41·1	0·2670	0·4558
	Juli	25.	18 12·6	− 7·3	−17 5·7	−0 47·4	0·2918	0·4593
	Aug.	14.	18 5·3	+ 2·5	−17 53·1	−0 46·4	0·3335	0·4626
	Sept.	3.	18 7·8	+11·4	−18 39·5	−0 37·9	0·3825	0·4657
	Sept.	23.	18 19·2	+18·3	−19 17·4	−0 22·5	0·4315	0·4685
	Oct.	13.	18 37·5	+23·4	−19 39·9	−0 0·9	0·4764	0·4711
	Nov.	2.	19 0·9	+26·9	−19 40·8	+0 21·7	0·5152	0·4734
	Nov.	22.	19 27·8	+29·1	−19 16·1	+0 51·9	0·5471	0·4755
	Dec.	12.	19 56·9	+30·2	−18 24·2	+1 18·9	0·5720	0·4774
1889	Jänner	1.	20 27·1	+30·5	−17 5·3	+1 43·1	0·5897	0·4790
	Jänner	21.	20 57·6	+30·3	−15 22·2	+2 3·0	0·6003	0·4804
	Febr.	10.	21 27·9	+29·4	−13 19·2	+2 17·6	0·6039	0·4815
	März	2.	21 57 3	+28·1	−11 1·6	+2 25·7	0·6006	0·4824
	März	22.	22 25·4	+26·5	− 8 35·9	+2 27·0	0·5905	0·4831
	April	11.	22 51·9	+24·5	− 6 8·9	+2 21·1	0·5736	0·4835
	Mai	1.	23 16·4	+21·8	− 3 47·8	+2 7·1	0·5499	0·4836
	Mai	21.	23 38·2	+18·7	− 1 40·7	+1 44·6	0·5197	0·4835
	Juni	10.	23 56·9	+14·0	+ 0 3·9	+1 12·0	0·4831	0·4831
	Juni	30.	0 10·9	+ 7·8	+ 1 15·9	+0 28·1	0·4411	0·4825
	Juli	20.	0 18·7	+ 0·3	+ 1 44·0	−0 26·5	0·3958	0·4816
	Aug.	9.	0 19·0	− 8·0	+ 1 17·5	−1 23·7	0·3519	0·4805
	Aug.	29.	0 11·4	−14·3	− 0 6·2	−2 4·5	0·3170	0·4791
	Sept.	18.	23 56·7	−15·2	− 2 10·7	−2 4·6	0·3009	0 4775
	Oct.	8.	23 41·5	−10·2	− 4 15·3	−1 22·2	0·3091	0·4756
	Oct.	28.	23 31·3	− 1·8	− 5 37·5	−0 20·0	0·3386	0·4735
	Nov.	17.	23 29·5	+ 6·8	− 5 57·5	+0 39·6	0·3800	0·4711
	Dec.	7.	23 36·3	+13·6	− 5 17·9	+1 27·6	0·4243	0·4685
	Dec.	27.	23 50·1		− 3 50·3		0·4659	0·4657

(114) Cassandra.

Ephemeride für die Opposition 1885.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log ρ	Lichtzeit
1885 Sept. 29..	2h 16m 9s·21	−35s·41	+8°37'38"·1	−5'14"·5	0·289318	16m 9s·0
30..	2 15 33·80	−36·57	+8 32 23·6	−5 19·5	0·287723	16 5·5
Oct. 1..	2 14 57·23	−37·70	+8 27 4·1	−5 24·2	0·286176	16 2·0
2..	2 14 19·53	−38·81	+8 21 39·9	−5 28·7	0·284680	15 58·7
3..	2 13 40·72	−39·87	+8 16 11·2	−5 32·8	0·283235	15 55·6
4..	2 13 0·85	−40·89	+8 10 38·4	−5 36·8	0·281844	15 52·6
5..	2 12 19·96	−41·87	+8 5 1·6	−5 40·4	0·280507	15 49·6
6..	2 11 38·09	−42·82	+7 59 21·2	−5 43·8	0·279226	15 46·8
7..	2 10 55·27	−43·72	+7 53 37·4	−5 46·8	0·278003	15 44·2
8..	2 10 11·55	−44·56	+7 47 50·6	−5 49·6	0·276839	15 41·7
Oct. 9..	2 9 26·99	−45·36	+7 42 1·0	−5 52·0	0·275734	15 39·3
10..	2 8 41·63	−46·13	+7 36 9·0	−5 54·1	0·274690	15 37·0
11..	2 7 55·50	−46·83	+7 30 14·9	−5 55·8	0·273708	15 34·9
12..	2 7 8·67	−47·48	+7 24 19·1	−5 57·3	0·272788	15 32·9
13..	2 6 21·19	−48·08	+7 18 21·8	−5 58·4	0·271932	15 31·1
14..	2 5 33·11	−48·63	+7 12 23·4	−5 59·1	0·271140	15 29·4
15..	2 4 44·48	−49·12	+7 6 24·3	−5 59·5	0·270412	15 27·8
16..	2 3 55·36	−49·55	+7 0 24·8	−5 59·6	0·269750	15 26·4
17..	2 3 5·81	−49·94	+6 54 25·2	−5 59·2	0·269155	15 25·1
18..	2 2 15·87	−50·26	+6 48 26·0	−5 58·6	0·268626	15 24·0
Oct. 19..	2 1 25·61	−50·54	+6 42 27·4	−5 57·6	0·268164	15 23·0
20..	2 0 35·07	−50·76	+6 36 29·8	−5 56·2	0·267770	15 22·2
21..	1 59 44·31	−50·93	+6 30 33·6	−5 54·5	0·267443	15 21·5
22..	1 58 53·38	−51·03	+6 24 39·1	−5 52·4	0·267184	15 20·9
23..	1 58 2·35	−51·09	+6 18 46·7	−5 50·0	0·266993	15 20·5
24..	1 57 11·26	−51·08	+6 12 56·7	−5 47·1	0·266870	15 20·2
25..	1 56 20·18	−51·02	+6 7 9·6	−5 44·0	0·266815	15 20·1
26..	1 55 29·16	−50·91	+6 1 25·6	−5 40·5	0·266828	15 20·1
27..	1 54 38·25	−50·74	+5 55 45·1	−5 36·6	0·266909	15 20·3
28..	1 53 47·51	−50·50	+5 50 8·5	−5 32·4	0·267059	15 20·6
Oct. 29..	1 52 57·01	−50·21	+5 44 36·1	−5 27·9	0·267276	15 21·0
30..	1 52 6·80	−49·87	+5 39 8·2	−5 23·1	0·267561	15 21·6
31..	1 51 16·93	−49·46	+5 33 45·1	−5 17·8	0·267913	15 22·4
Nov. 1..	1 50 27·47	−49·01	+5 28 27·3	−5 12·2	0·268332	15 23·3
2..	1 49 38·46	−48·49	+5 23 15·1	−5 6·3	0·268817	15 24·4
3..	1 48 49 97	−47·92	+5 18 8·8	−4 59·9	0·269367	15 25·7
4..	1 48 2·05		+5 13 8·9		0·269982	15 27·1

Opposition in A. R. October 24·29, Grösse 11·4, Lichtstärke 0·73.

(114) Cassandra.

Ephemeride für die Opposition 1887.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log ρ	Lichtzeit
1887 Febr. 5.	10h 31m 19s·45	−39s·11	+ 6° 50′ 16″·9	+6′ 5″·2	0·134168	11m 18s·0
6.	10 30 40·34	−40·25	+ 6 56 22·1	+6 14·0	0·132777	11 15·9
7.	10 30 0·09	−41·32	+ 7 2 36·1	+6 22·4	0·131454	11 13·8
8.	10 29 18·77	−42·32	+ 7 8 58·5	+6 30·4	0·130203	11 11·9
9.	10 28 36·45	−43·25	+ 7 15 28·9	+6 37·8	0·129026	11 10·0
10.	10 27 53·20	−44·12	+ 7 22 6·7	+6 44·9	0·127926	11 8·3
11.	10 27 9·08	−44·91	+ 7 28 51·6	+6 51·4	0·126907	11 6·7
12.	10 26 24·17	−45·63	+ 7 35 43·0	+6 57·4	0·125969	11 5·3
13.	10 25 38·54	−46·28	+ 7 42 40·4	+7 2·9	0·125115	11 4·0
14.	10 24 52·26	−46·87	+ 7 49 43·3	+7 7·8	0·124346	11 2·9
Febr. 15.	10 24 5·39	−47·37	+ 7 56 51·1	+7 12·3	0·123662	11 1·8
16.	10 23 18·02	−47·81	+ 8 4 3·4	+7 16·2	0·123065	11 0·9
17.	10 22 30·21	−48·18	+ 8 11 19·6	+7 19·6	0·122555	11 0·1
18.	10 21 42·03	−48·47	+ 8 18 39·2	+7 22·5	0·122133	10 59·4
19.	10 20 53·56	−48·68	+ 8 26 1·7	+7 24·7	0·121798	10 58·9
20.	10 20 4·88	−48·82	+ 8 33 26·4	+7 26·5	0·121551	10 58·6
21.	10 19 16·06	−48·87	+ 8 40 52·9	+7 27·7	0·121393	10 58·3
22.	10 18 27·19	−48·86	+ 8 48 20·6	+7 28·3	0·121324	10 58·2
23.	10 17 38·33	−48·76	+ 8 55 48·9	+7 28·3	0·121345	10 58·2
24.	10 16 49·57	−48·56	+ 9 3 17·2	+7 27·8	0·121455	10 58·4
Febr. 25.	10 16 1·01	−48·28	+ 9 10 45·0	+7 26·7	0·121653	10 58·7
26.	10 15 12·73	−47·92	+ 9 18 11·7	+7 25·0	0·121939	10 59·2
27.	10 14 24·81	−47·49	+ 9 25 36·7	+7 22·8	0·122312	10 59·7
28.	10 13 37·32	−47·00	+ 9 32 59·5	+7 20·1	0·122772	11 0·4
März 1.	10 12 50·32	−46·42	+ 9 40 19·6	+7 16·8	0·123318	11 1·2
2.	10 12 3·90	−45·77	+ 9 47 36·4	+7 13·1	0·123949	11 2·2
3.	10 11 18·13	−45·05	+ 9 54 49·5	+7 8·8	0·124663	11 3·3
4.	10 10 33·08	−44·27	+10 1 58·3	+7 4·2	0·125460	11 4·6
5.	10 9 48·81	−43·41	+10 9 2·5	+6 59·0	0·126339	11 5·9
6.	10 9 5·40	−42·50	+10 16 1·5	+6 53·3	0·127298	11 7·4
März 7.	10 8 22·90	−41·52	+10 22 54·8	+6 47·3	0·128336	11 9·0
8.	10 7 41·38	−40·49	+10 29 42·1	+6 40·9	0·129452	11 10·7
9.	10 7 0·89	−39·41	+10 36 23·0	+6 34·1	0·130644	11 12·5
10.	10 6 41·48	−38·27	+10 42 57·1	+6 27·0	0·131911	11 14·5
11.	10 5 43·21	−37·09	+10 49 24·1	+6 19·6	0·133252	11 16·5
12.	10 5 6·12	−35·88	+10 55 43·7	+6 11·9	0·134664	11 18·7
13.	10 4 30·24		+11 1 55·6		0·136146	11·21·0

Opposition in A. R. Februar 21·86, Grösse 10·3, Lichtstärke 2·15.
Opposition in Länge, Februar 22·13.
Planet im Perihel, Februar 22·39.

(114) Cassandra.

Ephemeride für die Opposition 1888.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log ρ	Lichtzeit
1888 Juni 9..	18h 50m 29s·49	−46s·42	−15° 55′ 35″·9	−0′ 26″·2	0·270933	15m 28s·9
10..	18 49 43·07	−47·37	−15 56 2·1	−0 30·1	0·270027	15 26·9
11..	18 48 55·70	−48·28	−15 56 32·2	−0 33·9	0·269179	15 25·1
12..	18 48 7·42	−49·12	−15 57 6·1	−0 37·6	0·268388	15 23·4
13..	18 47 18·30	−49·91	−15 57 43·7	−0 41·4	0·267656	15 21·9
14..	18 46 28·39	−50·66	−15 58 25·1	−0 45·1	0·266983	15 20·5
15..	18 45 37·73	−51·34	−15 59 10·2	−0 48·7	0·266369	15 19·2
16..	18 44 46·39	−51·98	−15 59 58·9	−0 52·3	0·265816	15 18·0
17..	18 43 54·41	−52 56	−16 0 51·2	−0 55·8	0·265325	15 17·0
18..	18 43 1·85	−53·09	−16 1 47·0	−0 59·3	0·264895	15 16·1
Juni 19..	18 42 8·76	−53·56	−16 2 46·3	−1 2·7	0·264528	15 15·3
20..	18 41 15·20	−53 97	−16 3 49·0	−1 6·0	0·264223	15 14·7
21..	18 40 21·23	−54·34	−16 4 55·0	−1 9·3	0·263981	15 14·2
22..	18 39 26·89	−54·65	−16 6 4·3	−1 12·5	0·263803	15 13·8
23..	18 38 32·24	−54·91	−16 7 16·8	−1 15·6	0·263688	15 13·6
24.	18 37 37·33	−55·10	−16 8 32·4	−1 18·6	0·263637	15 13·5
25..	18 36 42·23	−55·24	−16 9 51·0	−1 21·4	0·263651	15 13·5
26..	18 35 46·99	−55·33	−16 11 12·4	−1 24·2	0·263730	15 13·6
27..	18 34 51·66	−55·36	−16 12 36·6	−1 27·0	0·263874	15 13·9
28..	18 33 56·30	−55·33	−16 14 3·6	−1 29·8	0·264083	15 14·3
Juni 29..	18 33 0·97	−55·25	−16 15 33·4	−1 32·5	0·264356	15 14·9
30..	18 32 5·72	−55·10	−16 17 5·9	−1 35·0	0·264694	15 15·6
Juli 1..	18 31 10·62	−54·90	−16 18 40·9	−1 37·5	0·265097	15 16·5
2..	18 30 15·72	−54·63	−16 20 18·4	−1 40·0	0·265564	15 17·5
3..	18 29 21·09	−54·31	−16 21 58·4	−1 42·4	0·266096	15 18·6
4..	18 28 26·78	−53·93	−16 23 40·8	−1 44·8	0·266692	15 19·9
5..	18 27 32·85	−53·49	−16 25 25·6	−1 47·0	0·267351	15 21·3
6..	18 26 39·36	−52·98	−16 27 12·6	−1 49·1	0·268073	15 22·8
7..	18 25 46·38	−52·42	−16 29 1·7	−1 51·1	0·268858	15 24·5
8..	18 24 53·96	−51·82	−16 30 52·8	−1 53·1	0·269705	15 26·3
Juli 9..	18 24 2·14	−51·16	−16 32 45·9	−1 55·0	0·270613	15 28·2
10..	18 23 10·98	−50·43	−16 34 40·9	−1 56·9	0·271581	15 30·3
11..	18 22 20·55	−49·65	−16 36 37·8	−1 58·7	0·272609	15 32·5
12..	18 21 30·90	−48·83	−16 38 36·5	−2 0·6	0·273696	15 34·8
13..	18 20 42·07	−47·95	−16 40 37·1	−2 2·4	0·274840	15 37·3
14..	18 19 54·12	−47·01	−16 42 39·5	−2 4·2	0·276040	15 39·9
15..	18 19 7·11		−16 44 43·7		0·277295	15 42·6

Opposition in A. R. Juni 28·68. Grösse 11·4, Lichtstärke 0·73.

(114) Cassandra.

Ephemeride für die Opposition 1889.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log ρ	Lichtzeit
1889 Sept. 5..	0h 6m 6·87	−42·13	−0°49′58·0	−6′10·8	0·308311	16m 52·4
6..	0 5 24·74	−42·80	−0 56 8·8	−6 14·8	0·307377	16 50·2
7..	0 4 41·94	−43·44	−1 2 23·7	−6 18·6	0·306500	16 48·2
8..	0 3 58·50	−44·04	−1 8 42·3	−6 22·0	0·305679	16 46·3
9..	0 3 14·46	−44·60	−1 15 4·3	−6 25·1	0·304917	16 44·5
10..	0 2 29·86	−45·13	−1 21 29·4	−6 27·9	0·304213	16 42·9
11..	0 1 44·73	−45·61	−1 27 57·3	−6 30·4	0·303569	16 41·4
12..	0 0 59·12	−46·03	−1 34 27·7	−6 32·4	0·302984	16 40·0
13..	0 0 13·09	−46·42	−1 41 0·1	−6 34·2	0·302461	16 38·8
14..	23 59 26·67	−46·76	−1 47 34·3	−6 35·7	0·301999	16 37·7
Sept. 15..	23 58 39·91	−47·05	−1 54 10·0	−6 36·7	0·301598	16 36·8
16..	23 57 52·86	−47·30	−2 0 46·7	−6 37·4	0·301259	16 36·0
17..	23 57 5·56	−47·50	−2 7 24·1	−6 37·7	0·300983	16 35·4
18..	23 56 18·06	−47·63	−2 14 1·8	−6 37·6	0·300771	16 34·9
19..	23 55 30·43	−47·72	−2 20 39·4	−6 37·2	0·300622	16 34·6
20..	23 54 42·71	−47·76	−2 27 16·6	−6 36·3	0·300537	16 34·4
21..	23 53 54·95	−47·74	−2 33 52·9	−6 35·1	0·300515	16 34·4
22..	23 53 7·21	−47·68	−2 40 28·0	−6 33·4	0·300557	16 34·5
23..	23 52 19·53	−47·57	−2 47 1·4	−6 31·4	0·300662	16 34·7
24..	23 51 31·96	−47·39	−2 53 32·8	−6 29·1	0·300831	16 35·1
Sept. 25..	23 50 44·57	−47·16	−3 0 1·9	−6 26·3	0·301065	16 35·6
26..	23 49 57·41	−46·89	−3 6 28·2	−6 23·2	0·301362	16 36·3
27..	23 49 10·52	−46·56	−3 12 51·4	−6 19·7	0·301722	16 37·1
28..	23 48 23·96	−46·17	−3 19 11·1	−6 15·9	0·302144	16 38·1
29..	23 47 37·79	−45·74	−3 15 27·0	−6 11·7	0·302628	16 39·2
30..	23 46 52·05	−45·26	−3 31 38·7	−6 7·1	0·303173	16 40·5
Oct. 1..	23 46 6·79	−44·74	−3 37 45·8	−6 2·3	0·303779	16 41·9
2..	23 45 22·05	−44·17	−3 43 48·1	−5 57·0	0·304444	16 43·4
3..	23 44 37·88	−43·55	−3 49 45·1	−5 51·5	0·305168	16 45·1
4..	23 43 54·33	−42·89	−3 55 36·6	−5 45·7	0·305951	16 46·9
Oct. 5..	23 43 11·44	−42·19	−4 1 22·3	−5 39·6	0·306791	16 48·9
6..	23 42 29 25	−41·46	−4 7 1·9	−5 33·3	0·307688	16 51·0
7..	23 41 47·79	−40·68	−4 12 35·2	−5 26·7	0·308640	16 53·2
8..	23 41 7·11	−39·85	−4 18 1·9	−5 19·8	0·309647	16 55·5
9..	23 40 27·26	−39·00	−4 23 21·7	−5 12·8	0·310708	16 58·0
10..	23 39 48·26	−38·13	−4 28 34·5	−5 5·6	0·311821	17 0·6
11..	23 39 10·13		−4 33 40·1		0·312986	17 3·3

Opposition in A. R. September 20·84, Grösse 11·7, Lichtstärke 0·56.

II.

Störungen und Ephemeriden für den Planeten (154) Bertha.

(Ergänzung der Bahnbestimmung dieses Planeten, Sitzungsberichte, Band 80, II. Abtheilung, und Denkschriften der kais. Akademie, Band 47.)

Die seinerzeit von mir unternommene und theils im 80. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften (II. Abth., Nov.-Heft 1879), theils in dem 47. Bande der Denkschriften der Akademie (mathematisch-naturwissenschaftliche Classe) publicirte Bestimmung der Bahn des Planeten (154) Bertha hatte schliesslich folgendes Bahnelementensystem zum Resultate (vgl. Denkschriften, Bd. 47, S. 45):

(154) Bertha.

Epoche und Osculation $t_0 = 1881$ Nov. 19·0.

Mittlere Ekliptik 1890·0.

$$L = 67°40'\ 2''81, \qquad i = 21°\ 0'16''54,$$
$$M = 239\ 27\ 13\cdot18, \qquad \varphi = 4\ 31\ 15\cdot00,$$
$$\pi = 188\ 12\ 49\cdot63, \qquad \mu = 618''86950,$$
$$\Omega = 37\ 40\ 0\cdot62, \qquad \log a = 0\cdot5056051.$$

Mit diesen Bahnelementen wurden in der strengsten Form die Störungen der Bahn des Planeten durch Jupiter und Saturn berechnet und darauf Ephemeriden bis zum Schlusse des Jahres 1885 gegeben, womit die in den Denkschriften vorfindliche Abhandlung abschliesst.

Da der in Rede stehende Planet der Grösse der Neigung seiner Bahnebene wegen eines der interessanteren Objecte der Asteroidengruppe ist, so dürfte es gerechtfertigt erscheinen, hier die Rechnungsresultate für einen weiteren Zeitraum von vier Jahren mitzutheilen, besonders, da auch für diesen Planeten die spätere Fortführung der Rechnung von anderer Seite geschehen soll.

In dem Nachfolgenden werden daher noch meinerseits die Störungen und Ephemeriden bis Anfang des Jahres 1890 gegeben, und zwar sind die Störungswerthe wieder in der strengsten Form,

nämlich in der Art berechnet, dass für jede Störungsepoche das osculirende Elementensystem für die Ermittlung der numerischen Differentialquotienten benützt wurde.

Zunächst aber ist noch hervorzuheben, dass die einschlägigen Rechnungen seit dem Erscheinen der vordem erwähnten beiden Publicationen durch die Beobachtungen der Oppositionen 1884 und 1885 des Planeten eine weitere strenge Probe erfahren haben, wesshalb das auf diese beiden Oppositionen Bezügliche vorerst hier angesetzt werden soll.

Opposition 1884.

In dieser Opposition wurde der Planet in Paris, Padua und Cincinnati beobachtet; da jedoch die Beobachtung Cincinnati 1884, Mai 28., ausserhalb den Umfang der von mir in der oben erwähnten Abhandlung (Denkschriften, Bd. 47) und im Berliner Jahrbuche pro 1886 gegebenen Oppositionsephemeride[1] fällt, so möge hier vor Allem eine kurze Fortsetzung dieser Ephemeride folgen; dieselbe ist:

(154) Bertha.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α		app. δ		log Δ	Lichtzeit
1884 Mai 24.	14h 35m 47ˢ·49	−51ˢ·29	−22° 55′ 37″·9	−1′ 20″·5	0·308097	16m 51ˢ·9
25.	14 34 56·20	−50·21	−22 56 58·4	−1 19·0	0·309240	16 54·6
26.	14 34 5·99	−49·10	−22 58 17·4	−1 17·7	0·310434	16 57·4
27.	14 33 16·89	−47·96	−22 59 35·1	−1 16·8	0·311679	17 0·3
28.	14 32 28·93	−46·78	−23 0 51·9	−1 16·1	0·312973	17 3·3
29.	14 31 42·15	−45·58	−23 2 8·0	−1 15·5	0·314315	17 6·5
30.	14 30 56·57		−23 3 23·5		0·315703	17 9·8

Die Pariser Beobachtungen finden sich in den Comptes rendus Bd. 99, S. 304, die Paduaer in Nr. 2600 der Astronomischen Nachrichten und die einzelne, in Cincinnati angestellte Beobachtung in Nr. 2657 dieser Nachrichten veröffentlicht; die beobachteten Positionen sind die folgenden:

[1] In der Abhandlung sowohl, als im Berliner Jahrbuche ist infolge eines Abschreibfehlers die Lichtzeit um 2 Minuten zu gross angegeben, die Secundenangabe aber richtig; 16 ist die richtige Minutenzahl.

	1884	Mittlere Ortszeit	Planet (154) app. α	app. δ	Parallaxe in α	in δ
Paris	Mai 14.	11h 12m 46s	14h 45m 7s·12	—22° 40′ 14″·9	0·00	+4″·2
Padua ...	14.	10 32 50	14 45 10·41	—22 40 5·6	—0·04	+4·1
Paris	16.	11 2 58	14 43 10·09	—22 43 42·9	0·00	+4·2
Padua ...	16.	11 4 31	14 43 11·76	—22 43 36·6	0·00	+4·1
Paris	17.	10 58 5	14 42 12·51	—22 45 18·6	0·00	+4·2
Cincinnati	28.	10 50 14	14 32 19·77	—23 1 7·6	+0·05	+3·1

Hieraus ergeben sich, im Sinne: „Beobachtung—Rechnung“ angesetzt, die Ephemeridencorrectionen:

		$(\alpha'-\alpha)\cos\delta$	$\delta'-\delta$
1884 Mai 14.	Paris	—0s·40	+2″·3
14.	Padua	—0·45	+5·5
16.	Paris	—0·40	+0·2
16.	Padua	—0·30	+3·7
17.	Paris	—0·33	+2·8
28.	Cincinnati ..	(+0·81)	+3·5

Die letzte Beobachtung ist in Rectascension jedenfalls verfehlt und wird zu unterdrücken sein, falls sich nicht in der Position des Vergleichssternes oder in der Differenz: „Planet—Vergleichsstern“ ein Irrthum auffinden lässt; denn, wenn die Störungen auch streng für den Beobachtungsmoment interpolirt und der Ort nachgerechnet wird, so findet sich doch conform $(\alpha'-\alpha)\cos\delta = +0^s·78$, $\delta'-\delta = +3″·5$.

Opposition 1885.

Aus dieser Opposition liegt eine sehr schöne, in Cordoba angestellte Beobachtungsreihe vor, da der Planet seiner bedeutenden südlichen Declination wegen in unseren Breiten nicht beobachtet werden konnte. Die betreffenden Beobachtungen finden sich in Nr. 2715 der Astronomischen Nachrichten, und zwar ist auch die Declination des Planeten durchgängig mit zwei Decimalstellen der Bogensecunde angesetzt. Ich habe desshalb die Mühe nicht gescheut, die betreffende Oppositionsephemeride mit siebenstelligen Tafeln neu zu berechnen, um die Rechnung der Beobachtung adäquat zu machen und thatsächlich, namentlich in Declination, eine bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erzielt. Der Vollständigkeit wegen soll diese verbesserte Ephemeride in dem erforderlichen Umfange hier eingeschaltet werden.

(154) Bertha.

Ephemeride für die Opposition 1885.

12h mittl. Zeit Berlin		app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log Δ	Lichtzeit
1885 Juli	15...	21h 42m 8·44	−45·96	−45° 5′ 42·25	−386·29	0·3799333	19m 53·9
	16...	21 41 22·48	−47·27	−45 12 8·54	−378·19	0·3794001	19 52·4
	17...	21 40 35·21	−48·52	−45 18 26·73	−369·67	0·3789093	19 51·1
	18...	21 39 46·69	−49·74	−45 24 36·40	−360·74	0·3784611	19 49·9
	19...	21 38 56·95	−50·90	−45 30 37·14	−351·39	0·3780556	19 48·8
	20...	21 38 6·05	−52·03	−45 36 28·53	−341·66	0·3776928	19 47·8
	21...	21 37 14·02	−53·10	−45 42 10·19	−331·55	0·3773731	19 46·9
	22...	21 36 20·92	−54·12	−45 47 41·74	−321·08	0·3770970	19 46·1
	23...	21 35 26·80	−55·10	−45 53 2·82	−310·26	0·3768648	19 45·5
	24...	21 34 31·70	−56·02	−45 58 13·08	−299·07	0·3766766	19 45·0
Juli	25...	21 33 35·68	−56·89	−46 3 12·15	−287·54	0·3765325	19 44·6
	26...	21 32 38·79	−57·71	−46 7 59·67	−275·69	0·3764329	13 44·3
	27...	21 31 41·08	−58·46	−46 12 35·38	−263·51	0·3763779	19 44·2
	28...	21 30 42·62	−59·16	−46 16 58·89	−251·03	0·3763676	19 44·2
	29...	21 29 43·46	−59·80	−46 21 9·92	−238·28	0·3764020	19 44·3
	30...	21 28 43·66	−60·37	−46 25 8·20	−225 27	0·3764813	19 44·5
	31...	21 27 43·29	−60·89	−46 28 53·47	−211·99	0·3766055	19 44·8
Aug.	1...	21 26 42·40	−61·34	−46 32 25·46	−198·47	0·3767746	19 45·3
	2...	21 25 41·06	−61·73	−46 35 43·93	−184·69	0·3769885	19 45·9
	3...	21 24 39·33	−62·05	−46 38 48·62	−170·70	0·3772473	19 46·6
Aug.	4...	21 23 37·28	−62·31	−46 41 39·32	−156·49	0·3775510	19 47·4
	5...	21 22 34·97	−62·48	−46 44 15·81	−142·09	0·3778995	19 48·3
	6...	21 21 32·49	−62·59	−46 46 37·90	−127·52	0·3782926	19 49·4
	7...	21 20 29·90	−62·63	−46 48 45·42	−112·81	0·3787300	19 50·6
	8...	21 19 27·27	−62·60	−46 50 38·23	− 97·96	0·3792117	19 51·9
	9...	21 18 24·67	−62·49	−46 52 16·19	− 83·02	0·3797375	19 53·3
	10...	21 17 22·18	−62 32	−46 53 39·21	− 68·02	0·3803070	19 54·9
	11...	21 16 19·86	−62·06	−46 54 47·23	− 52·96	0·3809196	19 56·6
	12...	21 15 17·80	−61·73	−46 55 40·19	− 37·89	0·3815751	19 58·4
	13...	21 14 16·07	−61·34	−46 56 18·08	− 22·82	0·3822731	20 0·3
Aug.	14...	21 13 14·73	−60·87	−46 56 40·90	− 7·80	0·3830129	20 2·4
	15...	21 12 13·86	−60·32	−46 56 48·70	+ 7·18	0·3837941	20 4·5
	16...	21 11 13·54	−59·73	−46 56 41·52	+ 22·08	0·3846160	20 6·8
	17...	21 10 13·81		−46 56 19·44		0·3854781	20 9·2

Mit dieser Ephemeride nun sind die folgenden, in Cordoba angestellten Beobachtungen zu vergleichen.

1885	Mittlere Ortszeit	Planet (154) app. α	app. δ	Parallaxe in α	in δ
Cordoba, Juli 16.	$11^h46^m15^s$	$21^h41^m12^s55$	$-45°13'28''54$	$-0''15$	$+0''57$
17.	10 57 49	21 40 26·58	−45 19 32·41	−0·21	+0·25
28.	7 5 5	21 30 42·34	−46 17 1·55	−0·31	−1·31
29.	7 3 40	21 29 42·66	−46 21 13·58	−0·31	−1·28
30.	7 13 22	21 28 42·92	−46 25 12·94	−0·31	−1·13
Aug. 1.	9 50 0	21 26 35·12	−46 32 51·03	−0·21	+0·35
4.	11 10 37	21 23 26·64	−46 42 10·03	−0·10	+0·86
5.	11 5 9	21 22 23·94	−46 44 47·77	−0·10	+0·86
6.	9 17 40	21 21 26·51	−46 46 51·37	−0·22	+0·31
7.	8 39 53	21 20 25·36	−46 48 59·15	−0·25	+0·06
10.	9 40 20	21 17 14·99	−46 53 51·23	−0·17	+0·59
11.	12 33 45	21 16 5·13	−46 55 6·54	+0·05	+0·96
12.	7 45 50	21 15 15·46	−46 55 45·09	−0·27	−0·18
13	7 39 43	21 14 14·03	−46 56 22·83	−0·27	−0·19
14.	7 49 33	21 13 12·41	−46 56 45·61	−0·26	−0·06
15.	8 57 5	21 12 8·41	−46 56 55·24	−0·19	+0·48

Es resultiren demnach im Sinne: „Beobachtung—Rechnung“ nachstehende Ephemeridencorrectionen:

	$(\alpha'-\alpha)\cos\delta$	$\delta'-\delta$		$(\alpha'-\alpha)\cos\delta$	$\delta'-\delta$
1885 Juli 16.	$-0''54$	$-3''27$	1885 Aug. 6.	$-0''43$	$-1''21$
17.	−0·86	−6·23	7.	−0·59	−6·15
28.	−0·53	−4·74	10.	−0·56	−3·60
29.	−0·93	−5·91	11.	−0·46	−5·11
30.	−0·61	−5·23	12.	−0·72	−3·94
Aug. 1.	−0·46	−2·41	13.	−0·70	−4·31
4.	−0·22	−2·64	14.	−0·63	−4·36
5.	−0·62	−6·85	15.	−0·76	−5·90

Da aus den bisher gegebenen Beobachtungsresultaten ein auffälliges Anwachsen der Ephemeridenfehler nicht ersichtlich ist, so ist jedenfalls zu erwarten, dass auch die folgenden, hier noch behandelten Oppositionen noch eine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergeben werden. In der Opposition 1886 scheint der Planet nicht beobachtet worden zu sein.

In den nachfolgenden Tafeln sind nun die Resultate der weiteren Rechnungen im Anschlusse an die bisherigen gegeben.

(154) Bertha.

Numerische Differentialquotienten für die Störungen der Elemente durch Jupiter.

0^h mittl. Zeit Berlin	$40\frac{dL}{dt}$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$40\frac{di}{dt}$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$40^2\frac{d\mu}{dt}$
1885 Dec. 28.	— 8'732	+ 80'379	—3'657	+0'599	—1'178	—0'9042
1886 Febr. 6.	— 9·195	+ 76·441	—3·270	+0·694	—1·284	—0·7987
März 18.	— 9.597	+ 72·794	—2·854	+0·762	—1·325	—0·6894
Apr. 27.	— 9·940	+ 69·572	—2·424	+0·801	—1·319	—0·5764
Juni 6.	—10·221	+ 66·890	—1·993	+0·811	—1·262	—0·4604
Juli 16.	—10·440	+ 64·834	—1·577	+0·794	—1·167	—0·3415
Aug. 25.	—10·595	+ 63·485	—1·187	+0·751	—1·044	—0·2202
Oct. 4.	—10·686	+ 62·891	—0·836	+0·685	—0·906	—0·0967
Nov. 13.	—10·713	+ 63·078	—0·533	+0·599	—0·763	+0·0285
Dec. 23.	—10·674	+ 64·048	—0·289	+0·496	—0·627	+0·1553
1887 Febr. 1.	—10·565	+ 65·775	—0·108	+0·382	—9·510	+0·2829
März 13.	—10·390	+ 68·212	+0·002	+0·260	—0·424	+0·4110
Apr. 22.	—10·144	+ 71·277	+0 041	+0·135	—0·383	+0·5392
Juni 1.	— 9·830	+ 74·864	+0·008	+0·013	—0·394	+0·6666
Juli 11.	— 9·446	+ 78·834	—0·096	—0·102	—0·467	+0·7925
Aug. 20.	— 8·991	+ 83·031	—0·265	—0·206	—0·610	+0·9161
Sept. 29.	— 8·465	+ 87·278	—0·492	—0·292	—0·827	+1·0362
Nov. 8.	— 7·870	+ 91·331	—0·767	—0·357	—1·120	+1·1516
Dec. 18.	— 7·204	+ 95·007	—1·078	—0 399	—1·489	+1·2611
1888 Jänn. 27.	— 6·472	+ 98·064	—1·411	—0·413	—1·926	+1·3627
März 7.	— 5·671	+100·279	—1·749	—0·399	—2·422	+1 4547
Apr. 16.	— 4·809	+101·447	—2·075	—0·355	—2·963	+1·5351
Mai 26.	— 3·885	+101·392	—2·370	—0·284	—3·528	+1·6015
Juli 5.	— 2·905	+ 99·993	—2·616	—0·188	—4·092	+1·6513
Aug. 14.	— 1·875	+ 97·190	—2·795	—0·070	—4·627	+1·6817
Sept. 23.	— 0·801	+ 93·024	—2·891	+0·062	—5·100	+1·6897
Nov. 2.	+ 0·308	+ 87·639	—2·892	+0·202	—5·477	+1·6732
Dec. 12.	+ 1·446	+ 81·295	—2·790	+0·339	—5·727	+1·6283
1889 Jänn. 21.	+ 2·597	+ 74·389	—2·585	+0·463	—5·819	+1·5526
März 2.	+ 3·752	+ 67·441	—2·281	+0·561	—5·728	+1·4435
Apr. 11.	+ 4·892	+ 61·066	—1·895	+0·621	—5·441	+1·2989
Mai 21.	+ 6 007	+ 55·982	—1·450	+0·630	—4·955	+1·1170
Juni 30.	+ 7·073	+ 52·935	—0·984	+0·577	—4·282	+0·8968
Aug. 9.	+ 8·071	+ 52·671	—0·544	+0·452	—3·447	+0·6375
Sept. 18.	+ 8·976	+ 55·860	—0·188	+0·248	—2 493	+0·3398
Oct. 28.	+ 9·763	+ 63·085	+0·013	—0·038	—1·474	+0·0038
Dec. 7.	+10·409	+ 74·758	—0·017	—0·404	—0·454	—0·3690
1890 Jänn. 16.	+10·870	+ 91·108	—0·363	—0·841	+0·492	—0·7770

(154) Bertha.

Numerische Differentialquotienten für die Störungen der Elemente durch Saturn.

0^h mittl. Zeit Berlin	$40\frac{dL}{dt}$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$40\frac{di}{dt}$	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$40^2\frac{d\mu}{dt}$
1885 Dec. 28.	−0'079	− 5'250	−0'346	+0'057	+0'522	+0'1128
1886 Febr. 6.	+0·023	− 4·914	−0·314	+0·067	+0·529	+0·1110
März 18.	+0·127	− 4·539	−0·277	+0·074	+0·526	+0·1070
Apr. 27.	+0·228	− 4·157	−0·236	+0·078	+0·510	+0·1006
Juni 6.	+0·326	− 3·801	−0·193	+0·078	+0·483	+0·0919
Juli 16.	+0·420	− 3·509	−0·149	+0·075	+0·441	+0·0807
Aug. 25.	+0·505	− 3·319	−0·106	+0·067	+0·388	+0·0670
Oct. 4.	+0·581	− 3·259	−0·067	+0·055	+0·324	+0·0513
Nov. 13.	+0·642	− 3·372	−0·034	+0·038	+0·250	+0·0330
Dec. 23.	+0·687	− 3·679	−0·010	+0·017	+0·169	+0·0124
1887 Febr. 1.	+0·715	− 4·206	+0·002	−0·008	+0·083	−0·0104
März 13.	+0·723	− 4·958	0·000	−0·037	−0·004	−0·0349
Apr. 22.	+0·698	− 5·936	−0·021	−0·070	−0·090	−0·0611
Juni 1.	+0·646	− 7·117	−0·064	−0·104	−0·169	−0·0882
Juli 11.	+0·560	− 8·467	−0·130	−0·139	−0·238	−0·1155
Aug. 20.	+0·439	− 9·918	−0·224	−0·174	−0·295	−0·1422
Sept. 29.	+0·279	−11·374	−0·345	−0·205	−0·336	−0·1665
Nov. 8.	+0·082	−12·712	−0·493	−0·230	−0·360	−0·1869
Dec. 18.	−0·150	−13·797	−0·666	−0·246	−0·367	−0·2015
1888 Jänn. 27.	−0·409	−14·462	−0·858	−0·251	−0·364	−0·2076
März 7.	−0·683	−14·544	−1·054	−0·240	−0·357	−0·2028
Apr. 16.	−0·954	−13·946	−1·244	−0·213	−0·356	−0·1855
Mai 26.	−1·200	−12·628	−1 409	−0·169	−0·374	−0·1547
Juli 5.	−1·395	−10·657	−1·529	−0·110	−0·419	−0·1106
Aug. 14.	−1·516	− 8·217	−1·588	−0·040	−0·498	−0·0560
Sept. 23.	−1·546	− 5·597	−1·575	+0·034	−0·608	+0·0047
Nov. 2.	−1·479	− 3·118	−1·488	+0·104	−0·738	+0·0655
Dec. 12.	−1·322	− 1·069	−1·337	+0·162	−0·869	+0·1204
1889 Jänn. 21.	−1·094	+ 0·371	−1·141	+0·204	−0·980	+0·1639
März 2.	−0·822	+ 1·168	−0·921	+0·226	−1·051	+0·1924
Apr. 11.	−0·535	+ 1·419	−0·700	+0·230	−1·071	+0·2048
Mai 21.	−0·260	+ 1·309	−0·497	+0·216	−1·035	+0·2020
Juni 30.	−0·016	+ 1·046	−0·325	+0·190	−0·954	+0·1866
Aug. 9.	+0·186	+ 0·827	−0·189	+0·157	−0·829	+0·1614
Sept. 18.	+0·341	+ 0·780	−0·091	+0·120	−0·686	+0·1300
Oct. 28.	+0·447	+ 0·977	−0·029	+0·083	−0·534	+0·0954
Dec. 7.	+0·508	+ 1·431	+0·002	+0·048	−0·386	+0 0603
1890 Jänn. 16.	+0·530	+ 2·109	+0·008	+0·018	−0·255	+0·0264

Störungen der Elemente durch Jupiter und Saturn.

Osculationsepoche $t_0 = 1881$ Nov. 19·0.

0h mittl. Zeit Berlin	$t-t_0$	ΔL_1	ΔL_2	$\Delta\pi$	$\Delta\Omega$	Δi	$\Delta\varphi$	$\Delta\mu$
1885 Dec. 28...	+1500	—212'99	+2849'16	+ 8781'08	—310'24	—86'82	— 2'20	+1'7408
1886 Febr. 6...	+1540	—221·98	+2918·41	+ 8854·38	—314·04	—86·11	— 2·91	+1·7223
März 18...	+1580	—231·31	+2986·98	+ 8924·24	—317·40	—85·30	— 3·70	+1·7065
Apr. 27...	+1620	—240·90	+3054·97	+ 8991·04	—320·29	—84·44	— 4·50	+1·6933
Juni 6...	+1660	—250·71	+3122·48	+ 9055·24	—322·72	—83·56	— 5·30	+1·6827
Juli 16...	+1700	—260·67	+3189·62	+ 9117·40	—324·67	—82·68	— 6·05	+1·6748
Aug. 25...	+1740	—270·73	+3256·50	+ 9178·10	—326·18	—81·83	— 6·74	+1·6696
Oct. 4...	+1780	—280·84	+3323·23	+ 9237·95	—327·27	—81·05	— 7·36	+1·6672
Nov. 13...	+1820	—290·93	+3389·91	+ 9297·57	—328·00	—80·36	— 7·91	+1·6674
Dec. 23...	+1860	—300·96	+3456·65	+ 9357·56	—328·43	—79·78	— 8·39	+1·6702
1887 Febr. 1...	+1900	—310·88	+3523·56	+ 9418·48	—328·62	—79·34	— 8·83	+1·6757
März 13...	+1940	—320·64	+3590·74	+ 9480·86	—328·67	—79·04	— 9·26	+1·6838
Apr. 22...	+1980	—330·21	+3658·30	+ 9545·12	—328·66	—78·90	— 9·70	+1·6945
Juni 1...	+2020	—339·53	+3726·34	+ 9611·64	—328·66	—78·91	—10·22	+1·7078
Juli 11...	+2060	—348·56	+3794·96	+ 9680·69	—328·79	—79·07	—10·85	+1·7234
Aug. 20...	+2100	—357·28	+3864·25	+ 9752·42	—329·14	—79·39	—11·65	+1·7416
Sept. 29...	+2140	—365·66	+3934·31	+ 9826·93	—329·80	—79·83	—12·68	+1·7621

0^h mittl. Zeit Berlin	$t-t_0$	ΔL_1	ΔL_2	$\Delta\pi$	$\Delta\Omega$	Δi	$\Delta\varphi$	$\Delta\mu$
1887 Nov. 8...	+2180	−373·65	+4005·25	+ 9904·20	−330·84	−80·37	−14·00	+1·7850
Dec. 18...	+2220	−381·22	+4077·15	+ 9984·13	−332·34	−80·98	−15·66	+1·8104
1888 Jänn. 27...	+2260	−388·34	+4150·11	+10066 55	−334·34	−81·64	−17·73	+1·8380
März 7...	+2300	−394·96	+4224·23	+10151·24	−336·88	−82·30	−20·26	+1·8681
Apr. 16..	+2340	−401·02	+4299·59	+10237·90	−339·94	−82·91	−23·30	+1·9006
Mai 26..	+2380	−406·46	+4376·31	+10326·09	−343·50	−83·42	−26·91	+1·9356
Juli 5...	+2420	−411·16	+4454 47	+10415·22	−347·47	−83·80	−31·11	+1·9730
Aug. 14...	+2460	−415·02	+4534·18	+10504·45	−351·75	−84·00	−35·93	+2·0126
Sept. 23...	+2500	−417·90	+4615·50	+10592·75	−356·19	−84·01	−41·35	+2·0541
Nov. 2...	+2540	−419·67	+4698·52	+10678·85	−360·62	−83·81	−47·32	+2·0971
Dec. 12...	+2580	−420·20	+4783·28	+10761·34	−364·89	−83·41	−53·74	+2·1408
1889 Jänn. 21..	+2620	−419·39	+4869·78	+10838·91	−368·83	−82·82	−60·46	+2·1842
März 2...	+2660	−417·18	+4957·99	+10910·63	−372·30	−82·09	−67·27	+2·2262
Apr. 11.	+2700	−413·53	+5047·84	+10976·14	−375·20	−81·26	−73·93	+2·2655
Mai 21...	+2740	−408·48	+5139·18	+11035·91	−377·47	−80·41	−80·20	+2·3009
Juni 30...	+2780	−402·06	+5231·84	+11091·34	−379·10	−79·60	−85·84	+2·3310
Aug. 9...	+2820	−394·40	+5325·58	+11144·81	−380·11	−78 90	−90·61	+2·3547
Sept. 18..	+2860	−385·60	+5420·11	+11199·55	−380·61	−78·40	−94·34	+2·3706
Oct. 28...	+2900	−375·82	+5515·11	+11259·52	−380·74	−73·19	−96·94	+2·3778
Dec. 7...	+2940	−365·24	+5610·21	+11329·24	−380·73	−78·34	−98·36	+2·3753
1890 Jänn. 16...	+2980	−354·06	+5704·99	+11413·54	−380·88	−78·93	−98·65	+2·3621

(154) Bertha.

Heliocentrischer Lauf des Planeten in seiner gestörten Bahn.

0h mittl. Zeit Berlin	$L_0+\mu_0(t-t_0)$	u	log r	log $\frac{1}{(\rho)2\mathfrak{l}}$	log $\frac{1}{(\rho)\hbar}$
1885 Dec. 28.	325°31'47'06	294°34'20'2	0·529734	9·065803	8·95547
1886 Febr. 6.	332 24 21·84	300 40 8·4	0·531992	9·062211	8·96232
März 18.	339 16 56·62	306 42 27·1	0·533892	9·059119	8·96966
Apr. 27.	346 9 31·40	312 41 54·7	0·535424	9·056523	8·97754
Juni 6.	353 2 6·18	318 39 8·7	0·536576	9·054423	8 98594
Juli 16.	359 54 40·96	324 34 48·0	0·537344	9·052820	8·99488
Aug. 25.	6 47 15·74	330 29 30·7	0·537719	9·051714	9·00433
Oct. 4.	13 39 50·52	336 23 55·6	0·537702	9·051108	9·01427
Nov. 13.	20 32 25·30	342 18 40·7	0·537294	9·051008	9·02474
Dec. 23.	27 25 0·08	348 14 25·0	0·536494	9·051423	9·03567
1887 Febr. 1.	34 17 34·86	354 11 46·8	0 535309	9·052362	9·04710
März 13.	41 10 9·64	0 11 24·8	0·533746	9·053833	9·05898
Apr. 22.	48 2 44·42	6 13 57·2	0·531813	9·055845	9·07126
Juni 1.	54 55 19·20	12 20 1·6	0·529527	9·058412	9·08386
Juli 11.	61 47 53·98	18 30 15·6	0·526909	9·061546	9·09675
Aug. 20.	68 40 28·76	24 45 16·9	0·523969	9·065268	9·10983
Sept. 29.	75 33 3·54	31 5 39·8	0·520740	9·069589	9·12290
Nov. 8.	82 25 38·32	37 31 58·9	0 517248	9·074529	9·13581
Dec. 18.	89 18 13·10	44 4 46·8	0.513531	9·080103	9·14837
1888 Jänn. 27.	96 10 47·88	50 44 32·1	0·509626	9·086335	9·16027
März 7.	103 3 22·66	57 31 41·4	0·505580	9·093250	9·17110
Apr. 16.	109 55 57·44	64 26 35·7	0·501448	9·100865	9·18058
Mai 26.	116 48 32·22	71 29 30·7	0·497284	9·109195	9·18829
Juli 5.	123 41 7·00	78 40 35·0	0·493155	9·118261	9·19383
Aug. 14.	130 33 41·78	85 59 50·3	0·489128	9·128088	9·19683
Sept. 23.	137 26 16·56	93 27 8·8	0·485274	9·138689	9·19705
Nov. 2.	144 18 51·34	101 2 12·1	0·481673	9·150075	9·19434
Dec. 12.	151 11 26·12	108 44 30·8	0·478396	9·162255	9·18869
1889 Jänn. 21.	158 4 0·90	116 33 25·1	0·475516	9·175233	9·18031
März 2.	164 56 35·68	124 28 4·6	0·473101	9·189004	9·16948
Apr. 11.	171 49 10·46	132 27 26·9	0·471212	9·203559	9·15659
Mai 21.	178 41 45·24	140 30 21·7	0·469895	9·218884	9·14206
Juni 30.	185 34 20·02	148 35 31·4	0·469184	9·234954	9·12643
Aug. 9.	192 26 54·80	156 41 33·7	0·469099	9·251733	9·11005
Sept. 18.	199 19 29·58	164 47 4·5	0·469640	9·269184	9·09337
Oct. 28.	206 12 4·36	172 50 40·9	0·470794	9·287269	9·07669
Dec. 7.	213 4 39·14	180 51 5·9	0·472529	9·305937	9·06027
1890 Jänn. 16.	219 57 13·92	188 47 3·7	0·474802	9·325137	9·044?9

(154) Bertha.

Tafel für die Ermittlung der Oppositionszeiten, ($180° + l = \odot$).

0^h mittl. Zeit Berlin	$180° + l$	$\odot$	0^h mittl. Zeit Berlin	$180° + l$	$\odot$
1885 Dec. 28....	153°6	276°9	1888 Jänn. 27...	266°4	307°0
1886 Febr. 6....	160·0	317·6	März 7....	275·3	347·4
März 18....	166·2	357·8	April 16....	280·5	26·9
April 27....	172·3	37·1	Mai 26....	287·9	65·6
Juni 6....	178·2	75·6	Juli 5....	295·5	103·8
Juli 16....	184·0	113·8	Aug. 14....	303·3	142·1
Aug. 25....	189·7	152·1	Sept. 23....	311·3	180·9
Oct. 4....	195·4	191·1	Nov. 2....	319·4	220·5
Nov. 13....	201·0	231·0	Dec. 12....	327·6	261·0
Dec. 23....	206·6	271·6	1889 Jänn. 21....	335·8	301·7
1887 Febr. 1....	212·2	312·3	März 2....	343·9	342·1
März 13....	217·8	352·6	April 11....	352·0	21·8
April 22....	223·4	32·0	Mai 21....	0·0	60·5
Juni 1....	229·1	70·6	Juni 30....	7·9	98·8
Juli 11....	235·0	108·8	Aug. 9....	15·7	137·0
Aug. 20....	240·9	147·1	Sept. 18....	23·4	175·7
Sept. 29....	247·0	186·0	Oct. 28....	30·9	215·2
Nov. 8....	253·3	225·7	Dec. 7....	38·4	255·6
Dec. 18....	259·7	266·3	1890 Jänn. 16....	45·8	296·5

Aus dem voranstehenden Täfelchen findet man als Epochen, zu welchen Oppositionen stattfinden, die Zeiten:

1886 October... 9·0
1887 December. 10·3
1889 März..... 4·3.

Die vorangehende Störungstafel (S. 27, 28) gibt als Störungen für die diesen Zeiten zunächst liegenden Epochen t der Störungsrechnung, welche als Osculationsepochen für die einzelnen Oppositionen adoptirt werden sollen, die Werthe:

t	1886 Oct. 4·0	1887 Dec. 18·0	1889 März 2·0
in Tagen $..t-t_0$	+1780	+2220	+2660
$\mu_0(t-t_0)$	305°59'47"71	21°38'10"29	97°16'32"87
ΔL	+0°50'42"39	+1° 1'35"93	+1°15'40"81
$\Delta\pi$	+2 33 57·95	+2 46 24·13	+3 1 50·63
$\Delta\Omega$	— 5 27·27	— 5 32·34	— 6 12·30
Δi	— 1 21·05	— 1 20·98	— 1 22·09
$\Delta\varphi$	— 0 7·36	— 0 15·66	— 1 7·27
$\Delta\mu$	+1"66716	+1"81036	+2"22617.

Die Verbindung dieser Störungswerthe mit dem Eingangs gegebenen ursprünglichen Elementensysteme (S. 1108) gibt dann die osculirenden Systeme für die einzelnen Oppositionen, und zwar bezogen auf die Ekliptik und das Äquinoctium von 1890·0; dieselben sind:

Osculationsepoche t	1886 Oct. 4·0	1887 Dec. 18·0	1889 März 2·0
L	14°30'32"91	90°19'49"03	166°12'16"41
M	183 43 45·33	259 20 35·27	334 57 36·23
π	190 46 47·58	190 59 13·76	191 14 40·26
Ω	37 34 33·35	37 34 28·28	37 33 48·32
ω	153 12 14·23	153 24 45·48	153 40 51·94
i	20 58 55·49	20 58 55·56	20 58 54·45
φ	4 31 7·64	4 30 59·34	4 30 7·73
μ	620"53666	620"67986	621"09576
$\log a$	0·5048261	0·5047593	0·5045654

Die Formeln zur Berechnung der rechtwinkligen äquatorealen Coordinaten der Planeten sind dann

für die Opposition 1886:

$$x = 9{\cdot}989392\, r \sin(278°53'52''6+v)$$
$$y = 9{\cdot}889302\, r \sin(199\ 24\ 40{\cdot}2+v)$$
$$z = 9{\cdot}825181\, r \sin(174\ 29\ 18{\cdot}1+v),$$

für die Opposition 1887:

$$x = 9{\cdot}989392\, r \sin(279°\ 6'18''9+v)$$
$$y = 9{\cdot}889301\, r \sin(199\ 37\ \ 5{\cdot}7+v)$$
$$z = 9{\cdot}825182\, r \sin(174\ 41\ 46{\cdot}6+v),$$

für die Opposition 1889:

$$x = 9{\cdot}989398\, r \sin(279°21'46''2+v)$$
$$y = 9{\cdot}889284\, r \sin(199\ 52\ 25{\cdot}9+v)$$
$$z = 9{\cdot}825191\, r \sin(174\ 57\ 31{\cdot}1+v).$$

Endlich ist noch für jede Opposition:

$$\text{Die Grösse des Planeten} = 6{\cdot}97\ +5\log(r\Delta)$$
$$\text{Log. d. Lichtstärke} = 1{\cdot}693—2\log(r\Delta).$$

Die nun folgenden Ephemeriden bedürfen keiner weiteren Erklärung. Zu bemerken ist etwa nur noch, dass der Planet im Laufe des Jahres 1888 nicht in Opposition tritt.

(154) Bertha.

Jahresephemeriden.

0^h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log Δ	log r
1885 Dec. 28.	$21^h 57^m 9$		$-29°32'9$		0·6006	0·5297
		$+25^m1$		$+3°21'2$		
1886 Jänn. 17.	22 23·0		−26 11·7		0·6202	0·5309
		+25·8		+3 21·3		
Febr. 6.	22 48·8		−22 50·4		0·6333	0·5320
		+25·8		+3 18·7		
Febr. 26.	23 14·6		−19 31·7		0·6399	0·5330
		+25·4		+3 11·8		
März 18.	23 40·0		−16 19·9		0·6402	0·5339
		+24·7		+3 1·1		
Apr. 7.	0 4·7		−13 18·8		0·6341	0·5347
		+23·5		+2 46·1		
Apr. 27.	0 28·2		−10 32·7		0·6216	0·5354
		+21·8		+2 26·7		
Mai 17.	0 50·0		− 8 6·0		0·6029	0·5360
		+19·6		+2 3·1		
Juni 6.	1 9·6		− 6 2·9		0·5782	0·5366
		+16·5		+1 35·0		
Juni 26.	1 26·1		− 4 27·9		0·5477	0·5370
		+12·2		+1 3·1		
Juli 16.	1 28·3		− 3 24·8		0·5123	0·5373
		+ 6·5		+0 28·8		
Aug. 5.	1 44·8		− 2 56·0		0·4741	0·5375
		− 0·6		−0 3·9		
Aug. 25.	1 44·2		− 2 59·9		0·4369	0·5377
		− 8 6		−0 27·7		
Sept. 14.	1 35·6		− 3 27·6		0·4071	0·5378
		−15·0		−0 31·2		
Oct. 4.	1 20·6		− 3 58·8		0·3923	0·5377
		−17·2		−0 7·6		
Oct. 24.	1 3·4		− 4 6·4		0·3978	0·5375
		−13·7		+0 34·9		
Nov. 13.	0 49·7		− 3 31·5		0·4222	0·5373
		− 6·8		+1 20·5		
Dec. 3.	0 42·9		− 2 11·0		0·4589	0·5369
		+ 1·2		+1 58·2		
Dec. 23.	0 44·1		− 0 12·8		0 4990	0·5365
		+ 8·1		+2 25·5		
1887 Jänn. 12.	0 52·2		+ 2 12·7		0·5379	0·5359
		+13·7		+2 43·5		
Febr. 1.	1 5·9		+ 4 56·2		0·5721	0·5353
		+17·4		+2 54·1		
Febr. 21.	1 23·3		+ 7 50·3		0·6000	0·5346
		+20·6		+2 59·0		
März 13.	1 43·9		+10 49·3		0·6211	0·5337
		+23·0		+2 58·6		
Apr. 2.	2 6·9		+13 47·9		0·6353	0·5328
		+24·2		+2 54·3		
Apr. 22.	2 31·1		+16 42·2		0·6427	0·5318
		+25·6		+2 46·5		
Mai 12.	2 56·7		+19 28·7		0·6435	0·5307
		+26·1		+2 36·8		
Juni 1.	3 22·8		+22 5·5		0·6377	0·5295
		+26·4		+2 25·8		
Juni 21.	3 49·2		+24 31·3		0·6255	0·5283
		+25·9		+2 15·2		
Juli 11.	4 15·1		+26 46·5		0·6069	0·5269
		+24·7		+2 6·8		
Juli 31.	4 39·8		+28 53·3		0·5818	0·5255
		+22·4		+2 2·7		
Aug. 20.	5 2·2		+30 56·0		0·5507	0·5240
		+18·5		+2 4·6		
Sept. 9.	5 20·7		+33 0·6		0·5139	0·5224
		+12·6		+2 13·4		
Sept. 29.	5 33·3		+35 14·0		0·4731	0·5207
		+ 4·3		+2 25·3		
Oct. 19.	5 37·6		+37 39·3		0·4315	0·5190
		− 6·3		+2 27·6		
Nov. 8.	5 31·3		+40 6·9		0·3949	0·5172
		−17·2		+2 0·2		
Nov. 28.	5 14·1		+42 7·1		0·3713	0·5154
		−22·8		+0 56·7		
Dec. 18.	4 51·3		+43 3·8		0·3676	0·5135
		−19·2		−0 13·2		
1888 Jänn. 7.	4 32·1		+42 50·6		0·3844	0·5116

(154) Bertha.

Jahresephemeriden.

0h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log Δ	log r
		−19ˢ·2		−0′13″·2		
1888 Jänn. 7.	4h 32m·1		+42°50′·6		0·3844	0·5116
		− 8·6		−0 49·6		
Jänn. 27.	4 23·5		+42 1·0		0·4157	0·5096
		+ 3·5		−0 50·2		
Febr. 16.	4 27·0		+41 10·8		0·4532	0·5076
		+13·9		−0 35·1		
März 7.	4 40·9		+40 35·7		0·4907	0·5056
		+21·9		−0 21·6		
März 27.	5 2·8		+40 14·1		0·5247	0·5035
		+27·9		−0 16·6		
Apr. 16.	5 30·7		+39 57·5		0·5533	0·5015
		+31·5		−0 21·5		
Mai 6.	6 2·2		+39 36·0		0·5761	0·4994
		+34·5		−0 34·5		
Mai 26.	6 36·7		+39 1·5		0·5929	0·4973
		+36·1		−0 52·5		
Juni 15.	7 12·8		+38 9·0		0·6039	0·4952
		+36·7		−1 12·8		
Juli 5.	7 49·5		+36 56·2		0·6091	0·4932
		+36·5		−1 32·3		
Juli 25.	8 26·0		+35 23·9		0·6088	0·4911
		+35·7		−1 48·5		
Aug. 14.	9 1·7		+33 35·4		0·6029	0·4891
		+34·4		−1 58·9		
Sept. 3.	9 36·1		+31 36·5		0·5913	0·4872
		+32·7		−2 1·9		
Sept. 23.	10 8·8		+29 34·6		0·5740	0·4853
		+30·5		−1 55·5		
Oct. 13.	10 39·3		+27 39·1		0·5507	0·4835
		+27·9		−1 38·4		
Nov. 2.	11 7·2		+26 0·7		0·5215	0·4817
		+24·4		−1 9·4		
Nov. 22.	11 31·6		+24 51·8		0·4865	0·4800
		+19·7		−0 27·5		
Dec. 12.	11 51·3		+24 23·8		0·4462	0·4784
		+13·2		+0 23·3		
1889 Jänn. 1.	12 4·5		+24 47·1		0·4032	0·4769
		+ 4·4		+1 14·3		
Jänn. 21.	12 8·9		+26 1·4		0·3614	0·4755
		− 5·8		+1 44·2		
Febr. 10.	12 3·1		+27 45·6		0·3279	0·4743
		−15·3		+1 25·0		
März 2.	11 47·8		+29 10·6		0·3110	0·4731
		−19·4		+0 9·6		
März 22.	11 28·4		+29 20·2		0·3159	0·4721
		−15·6		−1 27·6		
Apr. 11.	11 12·8		+27 52·6		0·3404	0·4712
		− 6·8		−2 44·0		
Mai 1.	11 6·0		+25 8·6		0·3772	0·4705
		+ 2·5		−3 28·5		
Mai 21.	11 8·5		+21 40·1		0·4187	0·4699
		+10·1		−3 50·8		
Juni 10.	11 18·6		+17 49·3		0·4590	0·4695
		+15·7		−4 1·7		
Juni 30.	11 34·3		+13 47·6		0·4957	0·4692
		+19·6		−4 6·6		
Juli 20.	11 53·9		+ 9 41·0		0·5273	0·4691
		+22·4		−4 8·6		
Aug. 9.	12 16·3		+ 5 32·4		0·5532	0·4691
		+24·6		−4 7·4		
Aug. 29.	12 40·9		+ 1 25·0		0·5731	0·4693
		+25·7		−4 3·5		
Sept. 18.	13 6·6		− 2 38·5		0·5870	0·4696
		+27·2		−3 56·7		
Oct. 8.	13 33·8		− 6 35·2		0·5947	0·4701
		+28·1		−3 46·8		
Oct. 28.	14 1·9		−10 22·0		0·5962	0 4708
		+28·6		−3 34·2		
Nov. 17.	14 30·5		−13 56·2		0·5913	0·4716
		+28·9		−3 19·3		
Dec. 7.	14 59·4		−17 15·5		0·5797	0·4725
		+28·4		−3 3·4		
Dec. 27.	15 27·8		−20 18·9		0·5614	0·4736

(154) Bertha.

Ephemeride für die Opposition 1886.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log Δ	log r
1886 Sept. 17..	1h 33m 20s·27	−40s·63	−3° 33′ 35″·0	−1′ 41″·3	0·403160	20m 59s·5
18..	1 32 39·64	−41·55	−3 35 16·8	−1 41·6	0·402142	20 56·5
19..	1 31 58·09	−42·43	−3 36 58·4	−1 41·2	0·401166	20 53·7
20..	1 31 15·66	−43·29	−3 38 39·6	−1 40·6	0·400233	20 51·0
21..	1 30 32·37	−44·11	−3 40 20·2	−1 39·7	0·399345	20 48·5
22..	1 29 48·26	−44·89	−3 41 59·9	−1 38·5	0·398502	20 46·1
23..	1 29 3·37	−45·65	−3 43 38·4	−1 37·2	0·397704	20 43·8
24..	1 28 17·72	−46·36	−3 45 15·6	−1 35·7	0·396953	20 41·6
25..	1 27 31·36	−47·04	−3 46 51·3	−1 33·9	0·396249	20 39·6
26..	1 26 44·32	−47·69	−3 48 25·2	−1 31·8	0·395594	20 37·7
Sept. 27..	1 25 56·63	−48·28	−3 49 57·0	−1 29·6	0·394988	20 36·0
28..	1 25 8·35	−48·85	−3 51 26·6	−1 27·1	0·394431	20 34·4
29..	1 24 19·50	−49·37	−3 52 53·7	−1 24·4	0·393924	20 33·0
30..	1 23 30·13	−49·85	−3 54 18·1	−1 21·6	0·393468	20 31·7
Oct. 1..	1 22 40·28	−50·29	−3 55 39·7	−1 18·4	0·393063	20 30·6
2..	1 21 49·99	−50·68	−3 56 58·1	−1 15·1	0·392710	20 29·6
3..	1 20 59·31	−51·04	−3 58 13·2	−1 11·5	0·392409	20 28·7
4..	1 20 8·27	−51·35	−3 59 24·7	−1 7·6	0·392161	20 28·0
5..	1 19 16·92	−51·62	−4 0 32·3	−1 3·7	0·391965	20 27·5
6..	1 18 25·30	−51·83	−4 1 36·0	−0 59·5	0·391822	20 27·1
Oct. 7..	1 17 33·47	−52·00	−4 2 35·5	−0 55·2	0·391731	20 26·8
8..	1 16 41·47	−52·14	−4 3 30·7	−0 50·8	0·391693	20 26·7
9..	1 15 49·33	−52·23	−4 4 21·5	−0 46·1	0·391707	20 26·7
10..	1 14 57·10	−52·27	−4 5 7·6	−0 41·2	0·391774	20 26·9
11..	1 14 4·83	−52·27	−4 5 48·8	−0 36·2	0·391894	20 27·2
12..	1 13 12·56	−52·24	−4 6 25·0	−0 31·0	0·392067	20 27·7
13..	1 12 20·32	−52·16	−4 6 56·0	−0 25·7	0·392293	20 28·4
14..	1 11 28·16	−52·02	−4 7 21·7	−0 20·3	0·392571	20 29·2
15..	1 10 36·14	−51·85	−4 7 42·0	−0 14·7	0·392902	20 30·1
16..	1 9 44·29	−51·65	−4 7 56·7	−0 8·8	0·393285	20 31·2
Oct. 17..	1 8 52·64	−51·40	−4 8 5·5	−0 2·9	0·393721	20 32·4
18..	1 8 1·24	−51·11	−4 8 8·4	+0 3·1	0·394209	20 33·8
19..	1 7 10·13	−50·78	−4 8 5·3	+0 9·3	0·394750	20 35·3
20..	1 6 19·35	−50·41	−4 7 56·0	+0 15·7	0·395343	20 37·0
21..	1 5 28·94	−50·01	−4 7 40·3	+0 22·1	0·395988	20 38·8
22..	1 4 38·93	−49·57	−4 7 18·2	+0 28·7	0·396686	20 40·8
23..	1 3 49·36		−4 6 49·5		0·397436	20 43·0

Opposition in Länge Oct. 9·0, Lichtstärke 0·68,

Opposition in A. R. Oct. 12·7, Grösse ....11·6.

(154) Bertha.

Ephemeride für die Opposition 1887.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log Δ	log r
1887 Nov. 20..	5h 21m 35·29	—56·33	+41° 27' 49·0	+5' 42·6	0·378107	19m 48·9
21..	5 20 38·96	—57·54	+41 33 31·6	+5 34·4	0·377051	19 46·1
22..	5 19 41·42	—58·71	+41 39 6·0	+5 25·9	0·376042	19 43·3
23..	5 18 42·71	—59·84	+41 44 31·9	+5 17·2	0·375079	19 40·7
24..	5 17 42·87	—60·93	+41 49 49·1	+5 8·0	0·374164	19 38·2
25..	5 16 41·94	—61·98	+41 54 57·1	+4 58·7	0·373297	19 35·8
26..	5 15 39·96	—62·97	+41 59 55·8	+4 49·0	0·372479	19 33·6
27..	5 14 36·99	—63·91	+42 4 44·8	+4 39·2	0·371710	19 31·5
28..	5 13 33·08	—64·81	+42 9 24·0	+4 29·1	0·370991	19 29·6
29..	5 12 28·27	—65·63	+42 13 53·1	+4 18·9	0·370323	19 27·8
Nov. 30..	5 11 22·64	—66·38	+42 18 12·0	+4 8·4	0·369706	19 26·1
Dec. 1..	5 10 16·26	—67·07	+42 22 20·4	+3 57·7	0·369141	19 24·6
2..	5 9 9·19	—67·67	+42 26 18·1	+3 47·0	0·368629	19 23·2
3..	5 8 1·52	—68·21	+42 30 5·1	+3 36·1	0·368171	19 22·0
4..	5 6 53·31	—68·68	+42 33 41·2	+3 24·9	0·367767	19 20·9
5..	5 5 44·63	—69·09	+42 37 6·1	+3 13·6	0·367416	19 20·0
6..	5 4 35·55	—69·41	+42 40 19·7	+3 2·1	0·367119	19 19·2
7..	5 3 26·14	—69·65	+42 43 21·8	+2 50·5	0·366876	19 18·6
8..	5 2 16·49	—69·82	+42 46 12·3	+2 38·9	0·366687	19 18·1
9..	5 1 6·67	—69·90	+42 48 51·2	+2 27·4	0·366553	19 17·7
Dec. 10..	4 59 56·77	—69·92	+42 51 18·6	+2 15·9	0·366473	19 17·5
11..	4 58 46·85	—69·86	+42 53 34·5	+2 4·3	0·366449	19 17·4
12..	4 57 36·99	—69·71	+42 55 38·8	+1 52·7	0·366480	19 17·5
13..	4 56 27·28	—69·48	+42 57 31·5	+1 41·1	0·366566	19 17·7
14..	4 55 17·80	—69·18	+42 59 12·6	+1 29·5	0·366707	19 18·1
15..	4 54 8·62	—68·80	+43 0 42·1	+1 18·1	0·366901	19 18·6
16..	4 52 59·82	—68·32	+43 2 0·2	+1 6·8	0·367149	19 19·3
17..	4 51 1·50	—67·77	+43 3 7·0	+0 55·7	0·367451	19 20·1
18..	4 50 43·73	—67·13	+43 4 2·7	+0 44·7	0·367806	19 21·0
19..	4 49 36·60	—66·43	+43 4 47·4	+0 34·0	0·368214	19 22·1
Dec. 20..	4 48 30·17	—65·66	+43 5 21·4	+0 23·5	0·368676	19 23·3
21..	4 47 24·51	—64·82	+43 5 44·9	+0 13·1	0·369189	19 24·7
22..	4 46 19·69	—63·91	+43 5 58·0	+0 3·1	0·369752	19 26·2
23..	4 45 15·78	—62·95	+43 6 1·1	—0 6·7	0·370365	19 27·8
24..	4 44 12·83	—61·92	+43 5 54·4	—0 16·2	0·371028	19 29·6
25..	4 43 10·91	—60·84	+43 5 38·2	—0 25·5	0·371739	19 31·5
26..	4 42 10·07		+43 5 12·7		0·372498	19 33·6

Opposition in Länge Dec. 10·3, Lichtstärke 0·86,
Opposition in A. R. Dec. 8·5, Grösse ....11·4.

(154) Bertha.

Ephemeride für die Opposition 1889.

12h mittl. Zeit Berlin	app. α	Diff.	app. δ	Diff.	log Δ	log r
1889 Febr. 14..	12h 0m23s·21	−40s·33	+28° 8′35″·6	+4′54″·1	0·322419	17m25s·8
15..	11 59 42·88	−41·66	+28 13 29·7	+4 48·8	0·321318	17 23·1
16..	11 59 1·22	−42·95	+28 18 18·5	+4 43·0	0·320262	17 20·6
17..	11 58 18·27	−44·21	+28 23 1·5	+4 36·7	0·319254	17 18·2
18..	11 57 34·06	−45·44	+28 27 38·2	+4 29·9	0·318295	17 15·9
19..	11 56 48·62	−46·63	+28 32 8·1	+4 22·6	0·317385	17 13·7
20..	11 56 1·99	−47·77	+28 36 30·7	+4 15·0	0·316526	17 11·7
21..	11 55 14·22	−48·88	+28 40 45·7	+4 6·8	0·315718	17 9·8
22..	11 54 25·34	−49·94	+28 44 52·5	+3 58·2	0·314963	17 8·0
23..	11 53 35·40	−50·96	+28 48 50·7	+3 49·1	0·314261	17 6·3
Febr. 24..	11 52 44·44	−51·92	+28 52 39·8	+3 39·6	0·313612	17 4·8
25..	11 51 52·52	−52·83	+28 56 19·4	+3 29·5	0·313017	17 3·4
26..	11 50 59·69	−53·69	+28 59 48·9	+3 19·1	0·312476	17 2·1
27..	11 50 6·00	−54·49	+29 3 8·0	+3 8·2	0·311990	17 1·0
28..	11 49 11·51	−55·23	+29 6 16·2	+2 56·9	0·311560	17 0·0
März 1..	11 48 16·28	−55·91	+29 9 13·1	+2 45·2	0·311186	16 59·1
2..	11 47 20·37	−56·52	+29 11 58·3	+2 33·1	0·310868	16 58·4
3..	11 46 23·85	−57·08	+29 14 31·4	+2 20·7	0·310607	16 57·8
4..	11 45 26·77	−57·56	+29 16 52·1	+2 7·9	0·310403	16 57·3
5..	11 44 29·21	−57·99	+29 19 0·0	+1 54·9	0·310255	16 56·9
März 6..	11 43 31·22	−58·35	+29 20 54·9	+1 41·5	0·310164	16 56·7
7..	11 42 32·87	−58·65	+29 22 36·4	+1 27·9	0·310130	16 56·6
8..	11 41 34·22	−58·88	+29 24 4·3	+1 13·9	0·310152	16 56·7
9..	11 40 35·34	−59·04	+29 25 18·2	+0 59·8	0·310231	16 56·9
10..	11 39 36·30	−59·13	+29 26 18·0	+0 45·4	0·310367	16 57·2
11..	11 38 37·17	−59·17	+29 27 3·4	+0 30·9	0·310559	16 57·6
12..	11 37 38·00	−59·14	+29 27 34·3	+0 16·3	0·310807	16 58·2
13..	11 36 38·86	−59·04	+29 27 50·6	+0 1·5	0·311111	16 58·9
14..	11 35 39·82	−58·80	+29 27 52·1	−0 13·2	0·311469	16 59·8
15..	11 34 40·93	−58·67	+29 27 38·9	−0 28·1	0·311882	17 0·7
März 16..	11 33 42·26	−58·40	+29 27 10·8	−0 43·1	0·312349	17 1·8
17..	11 32 43·86	−58·06	+29 26 27·7	−0 58·1	0·312869	17 3·0
18..	11 31 45·80	−57·66	+29 25 29·6	−1 13·1	0·313443	17 4·4
19.	11 30 48·14	−57·21	+29 24 16·4	−1 28·4	0·314070	17 5·9
20..	11 29 50·93	−56·70	+29 22 48·0	−1 43·7	0·314748	17 7·5
21..	11 28 54·23	−56·13	+29 21 4·3	−1 59·0	0·315478	17 9·2
22..	11 27 58·10		+29 19 5·3		0·316258	17 11·1

Opposition in Länge März 4·3, Lichtstärke 1·34,
Opposition in A. R. März 13·5, Grösse ....10·9.

Um alles zur Fortführung der Rechnung Nöthige zusammengestellt zu haben, setze ich hier noch das Schema derjenigen summirten Functionen an, welche den Schluss der bisherigen Störungsrechnung bilden; dieses Schema ist das folgende:

0^h mittl. Zeit Berlin	$40\frac{dL}{dt}$	$'f$	$40\frac{d\pi}{dt}$	$'f$	$40\frac{d\Omega}{dt}$	$'f$	$40\frac{di}{dt}$	$'f$
1889 September 18....	+ 9″817		+56″640		−0″279		+0″368	
		−380″858		+11228·301		−380″716		−78″244
October 28....	+10·210		+64·062		−0·016		+0·004	
		−370·648		+11292·363		−380·732		−78·200
December 7....	+10·917		+76·189		−0·015		−0·356	
		−359·731		+11368·552		−380·747		−78·556
1890 Jänner 16....	+11·400		+93·217		−0·355		−0·823	
		−348·331		+11461·769		−381·102		−79·379

0^h mittl. Zeit Berlin	$40\frac{d\varphi}{dt}$	$'f$	$40^2\frac{d\mu}{dt}$	$'f$	$''f$	$L_0+\mu_0(t-t_0)$
1889 September 18.	−3″179		+0″4698		+5420″0715	189°19′23″58
		−95″887		+95″0305		
October 28.	−2·008		+0·0992		+5515·1020	206 12 4·36
		−97·845		+95·1297		
December 7.	−0·840		−0·3087		+5610·2317	213 4 39·14
		−98·685		+94·8210		
1890 Jänner 16.	+0·237		−0·7507		+5705·0527	219 57 13·92
		−98·448		+94·0703		
					+5799·1230	

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, VII., Breitegasse 8) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. BAND. V. HEFT.

Jahrgang 1887. — December.

(Mit 1 Tafel und 14 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1888.

INHALT

des 5. Heftes December 1887 des XCVI. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XXVI. Sitzung vom 1. December 1887: Übersicht 1129

Puschl, Über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1131

Georgievics, v., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 1140

Donath u. *Müllner*, Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure 1148

XXVII. Sitzung vom 9. December 1887: Übersicht 1151

XXVIII. Sitzung vom 15. December 1887: Übersicht 1153

Grünwald, Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle. [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1154

Czermak, Über das elektrische Verhalten des Quarzes. (I.) (Mit 1 Tafel und 10 Holzschnitten.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 1217

Mertens, Über windschiefe Determinanten. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 1245

Warburg, Bemerkung zu der Abhandlung: „Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit von A. Wassmuth und C. A. Schilling". [Preis: 5 kr. = 10 Pfg.] 1256

Boltzmann, Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen. (Mit 3 Holzschnitten.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 1258

Kohn, Über Flächen dritter Ordnung mit Knotenpunkten. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1298

Adler, G., Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. (II. Abhandlung.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] . . . 1305

Miesler, Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente. (II. Mittheilung.) (Mit 1 Holzschnitt.) 1321

Jäger, Über die relativen Eigenschaften dar molekularen elektrischen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen . . . 1329

Zeisel, Über das Colchicin. (II. Abhandlung.) 1338

Verzeichniss der an die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe vom 1. Juli bis 31. December 1887 gelangten periodischen Druckschriften 1368

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. 20 kr. = 4 RMK. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVI. Band. V. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

HARVARD COLLEGE
AUG 1 1888
LIBRARY.

XXVI. SITZUNG VOM 1. DECEMBER 1887.

Das c. M. Herr Prof. M. Neumayr übersendet eine im paläontologischen Institute der Wiener Universität von Herrn Anton Weithofer ausgeführte Arbeit über fossile Cheiropteren der französischen Phosphorite.

Das c. M. Herr Prof. C. Toldt übersendet eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. J. Janošik an der k. k. böhmischen Universität zu Prag: „Zur Histologie des Ovarium".

Herr Prof. Dr. A. Grünwald an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag übersendet eine Mittheilung unter dem Titel: „Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle" (ddo Prag 23. November 1887).

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der Wiener Universität, übersendet eine Abhandlung: „Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt" (II).

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Dr. Albert Stiassny in Wien vor, mit der Aufschrift: „Ein Mittel, um dem Schiesspulver grössere Triebkraft und Widerstand gegen atmosphärische Feuchtigkeit zu verleihen".

Das w. M. Herr Regierungsrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Herrn Anton Handlirsch: „Monographie der mit Nysson und Bembex verwandten Grabwespen" (II).

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine Abhandlung, „Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin", von Herrn G. v. Georgievics (aus dem chem. Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien).

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner eine Abhandlung der Herren Eduard Donath und Franz Müllner (aus dem chem. Laboratorium der k. k. Bergakademie in Leoben) „Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Christomanos, A. K., Handbuch der Chemie. (In neugriechischer Sprache.) II. und III. Theil. Athen, 1887; 8°.

Über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1887.)

Erwärmt man eine Flüssigkeit bei einem den kritischen nur wenig übersteigenden Drucke p, so erreicht, unter v und t das Volumen und die Temperatur verstanden, ihr Ausdehnungscoëfficient $a = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$ bei einer Temperatur nahe ober der kritischen ein Maximum von sehr bedeutender Grösse, für welches $\frac{da}{dt} = 0$ ist. Dieser Quotient muss daher schon früher als a ein Maximum werden, wobei $\frac{d^2a}{dt^2} = 0$ ist und a einen Wendepunkt hat. Ist der Druck dem kritischen gleich, so werden a und $\frac{da}{dt}$ als Maxima (bei der kritischen Temperatur) zusammen unendlich gross; bei wachsendem Drucke wird also, wie das Maximum von a, auch dasjenige von $\frac{da}{dt}$ kleiner, wonach für letzteres $\frac{d^2a}{dpdt}$ negativ und vermöge der zwischen dem Ausdehnungscoëfficienten a und der Zusammendrückbarkeit c bestehenden Beziehung

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt},$$

aus welcher $\frac{d^2a}{dp\,dt} = -\frac{d^2c}{dt^2}$ folgt, der Werth von $\frac{d^2c}{dt^2}$ positiv ist.

Es sei für eine Flüssigkeit unter den obwaltenden Bedingungen $\frac{da}{dt}$ in seinem Maximum. Drückt man dieselbe zusammen, indem man gleichzeitig die Temperatur so wechseln lässt, dass jener Quotient immer ein Maximum, nämlich $\frac{d^2a}{dt^2} = 0$ bleibt,

so nähert sich der dabei abnehmende maximale Werth von $\frac{da}{dt}$ mehr und mehr der Nulle und man kann durch entsprechenden Druck bewirken, dass mit $\frac{d^2a}{dt^2} = 0$ auch $\frac{da}{dt} = 0$ wird. Dann befindet sich der Ausdehnungscoëfficient in einem Halt- und Wendepunkte, wo ein Maximum und ein Minimum desselben zusammenfallen. Der bezügliche Druck ist jedenfalls sehr viel grösser als der kritische.

Für noch grösseren Druck bleibt $\frac{da}{dt}$ selbst als Maximum negativ. Für kleineren Druck ist dieser Quotient als Maximum positiv und folglich gibt es dann jedesmal zwei Temperaturen, wobei $\frac{da}{dt} = 0$ ist; bei der tieferen ist $\frac{d^2a}{dt^2}$ positiv und a ein Minimum, bei der höheren ist $\frac{d^2a}{dt^2}$ negativ und a Maximum.

Nach der aus $\frac{da}{dt} = 0$ folgenden Gleichung

$$\frac{d^2a}{dt^2}\,dt - \frac{d^2c}{dt^2}\,dp = 0$$

geht mit Abnahme des Druckes das Minimum von a auf immer tiefere Temperaturen herab, da hiebei der Werth von $\frac{d^2c}{dt^2}$ positiv bleibt; die Grösse des Minimums nimmt gleichzeitig zu. Das Maximum rückt vom Halt- und Wendepunkte aus mit Abnahme des Druckes, gleichfalls an Grösse zunehmend, auf höhere Temperaturen fort; wie ich aber schon früher [1] gezeigt habe, wird für dasselbe bei einem gewissen Drucke $\frac{d^2c}{dt^2} = 0$, wobei die Temperatur weit höher als die kritische und die höchste ist, auf welche es fallen kann. Hier wird durch Druckabnahme $\frac{d^2c}{dt^2}$ negativ, das Maximum von a geht somit nun auf tiefere Temperaturen herab, bis es, sobald der Druck dem kritischen gleich wird, als unendlich gross auf die kritische Temperatur fällt.

---

[1] Diese Sitzungsber., Bd. XCVI, S. 1028—1035.

Nach dem Gesagten sollte der Ausdehnungscoëfficient einer jeden Flüssigkeit für mässige oder schwache Drucke bei einer relativ niedrigen Temperatur ein Minimum haben; thatsächlich zeigen aber die am besten untersuchten Flüssigkeiten für die gewöhnlichen Drucke ein solches Minimum nicht. Hieraus folgt, dass es einen Druck geben muss, welcher der kleinste ist, wobei ein Minimum von a noch vorkommen kann. Für diesen kleinsten Druck ist in der obigen Gleichung das Differential $dp = 0$ und somit auch $\frac{d^2a}{dt^2} = 0$; der Ausdehnungscoëfficient befindet sich also wieder und zwar bei relativ niedriger Temperatur in einem Halt- und Wendepunkte, wo das Minimum desselben mit einem Maximum zusammentrifft.

Für noch kleineren Druck bleibt $\frac{da}{dt}$ selbst als Minimum positiv. Indem dieses Minimum bei Abnahme des Druckes, von der Nulle sich entfernend, an Grösse zunimmt, tritt der entsprechende, zuerst noch stark ausgeprägte Wendepunkt von a immer weniger hervor, so dass derselbe bei gewöhnlichem Drucke schon sehr abgeschwächt sein kann. Befindet sich eine Flüssigkeit in diesem Falle und drückt man sie dann immer stärker zusammen, so nimmt umgekehrt, den Wendepunkt von a verschärfend, das Minimum von $\frac{da}{dt}$ an Grösse ab und erreicht bei einem gewissen Drucke den Nullwerth; das Maximum und das Minimum von a, welche nun zum Vorschein kommen, gehen mehr und mehr auseinander, indem jenes auf immer tiefere, dieses dagegen auf immer höhere Temperaturen fortrückt und so endlich mit dem von einem gewissen Drucke an durch Compression auf tiefere Temperaturen herabgehenden Maximum zusammentrifft.

Nach dieser Darstellung zeigt der Ausdehnungscoëfficient einer Flüssigkeit bei entsprechender Grösse des Druckes zwei Maxima mit einem Minimum dazwischen. Das obere Maximum verschwindet dann einerseits durch Abnahme des Druckes, sobald dieser nämlich kleiner als der kritische wird, und anderseits durch Zunahme des Druckes, indem dasselbe endlich mit dem Minimum zusammentrifft. Übersteigt der Druck die hiezu nöthige Grösse, so nimmt der Ausdehnungscoëfficient von seinem bei

einer niedrigen Temperatur eintretenden Maximum an mit steigender Temperatur fortwährend ab.

Da der kleinste Druck, wobei ein Minimum von a noch vorkommt, von der eigenthümlichen Natur der bezüglichen Flüssigkeit abhängt, so kann er grösser oder kleiner als der kritische und möglicherweise auch kleiner als der gewöhnliche Druck sein.

Demnach sind für das Verhalten einer Flüssigkeit bei gewöhnlichem Drucke die folgenden zwei Fälle möglich: entweder zeigt ihr Ausdehnungscoëfficient a ein Maximum und bei höherer Temperatur ein Minimum, oder derselbe nimmt bei Erwärmung fortwährend zu, hat aber bei einer gewissen Temperatur einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit seiner Zunahme am kleinsten ist. Beides kommt in Wirklichkeit vor.

Der zweite der bezeichneten Fälle, welcher offenbar auch der gewöhnliche ist, wird in hervorragender Weise durch das Wasser repräsentirt. Für dieses nimmt der Ausdehnungscoëfficient a von den niedrigsten Temperaturen an durch Erwärmung zu, aber die Geschwindigkeit seiner Zunahme oder der Quotient $\frac{da}{dt}$ nimmt dabei ab. Eine Folge dessen ist die bekannte Thatsache, dass das Volumen des Wassers vom Dichtenmaximum an schneller bei sinkender als bei steigender Temperatur wächst. Jener Gang der Grösse a hat bei 100° sein Ende noch nicht erreicht; da dieselbe aber in hohen Temperaturen jedenfalls mit wachsender Geschwindigkeit zunimmt, so muss sie bei einer Temperatur ober 100° einen Wendepunkt, nämlich $\frac{da}{dt}$ ein Minimum haben Der Bedeutung von a gemäss ist aber $\frac{dv}{dt} = av$, woraus

$$\frac{d^2v}{dt^2} = v\left(a^2 + \frac{da}{dt}\right)$$

folgt; man sieht also, dass, wenn $\frac{da}{dt}$ für das Wasser ein Minimum hat, auch der aus einer empirischen Ausdehnungsformel zu entnehmende Quotient $\frac{d^2v}{dt^2}$ ein solches, und zwar bei einer tieferen Temperatur haben muss.

Die Formel von Rosetti[1] gibt in der That ein Minimum von $\frac{d^2v}{dt^2}$ nahe bei 134°, wo also $\frac{dv}{dt}$ einen Wendepunkt hat. Über die Ausdehnung des Wassers ober 100° sind von Hirn Versuche ausgeführt worden; eine Reihe von Zahlen, welche hienach Pfaundler a. a. O. für das Volumen des Wassers zwischen 100° und 200° mittheilt, lässt ersehen, dass $\frac{d^2v}{dt^2}$ wirklich ober 100° ein Minimum hat.[2]

Wie das Wasser hat Hirn[3] auch einige andere Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Wärmeausdehnung bei mässiger Compression untersucht, und zwar zwischen 0° und einer mindestens 120° betragenden Temperatur. Nach den bezüglichen Formeln fällt das Minimum von $\frac{d^2v}{dt^2}$ oder der Wendepunkt von $\frac{dv}{dt}$ bei Alkohol (weit ausserhalb der Versuchsgrenzen) auf —57°, bei Äther auf 25°, bei Terpentinöl auf 92°, bei Schwefelkohlenstoff auf —3° und bei zweifach Chlorkohlenstoff auf 44°. Das Minimum von $\frac{da}{dt}$ oder der Wendepunkt von a liegt jedesmal entsprechend höher.

Eine weit genug fortgesetzte Compression müsste nach dem Obigen bei allen genannten Flüssigkeiten zuerst für die Grösse a und endlich auch für den Quotienten $\frac{dv}{dt}$ ein Maximum und Minimum zum Vorschein bringen. Durch die Versuche über die Compressibilität von Flüssigkeiten für Drucke bis 3000 Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen, womit gegenwärtig Amagat beschäftigt ist, dürfte diese Frage schon in naher Zeit eine thatsächliche Beantwortung finden.

---

[1] Müller-Pfaundler's Lehrbuch der Physik und Meteorologie, achte Auflage, II. Bd., II. Abth., S. 84.

[2] Nach der in Wüllner's Lehrbuch der Experimental-Physik, vierte Auflage, Bd. III, S. 82, als von Hirn aufgestellt angegebenen Formel hätte $\frac{d^2v}{dt^2}$ bei 108° ein Maximum; es liegt hier aber jedenfalls ein Versehen vor, da als specielle Werthe von v die auch von Pfaundler gebrachten, ein Minimum jenes Quotienten ergebenden Zahlen angeführt sind.

[3] Wüllner, a. a. O. S. 84—85.

Schon mehrfach wurde von Physikern hervorgehoben, dass die Lösung eines Salzes in Wasser auf das Verhalten dieser Flüssigkeit im Allgemeinen ähnlich wie eine Verstärkung des äusseren Druckes wirkt. Demnach ist zu erwarten, dass bei einer solchen Lösung jedenfalls der Wendepunkt von $\frac{dv}{dt}$ (und um so mehr derjenige von a) stärker als bei reinem Wasser hervortritt, und es scheint möglich, dass bei hinreichender Concentration sogar ein Maximum und Minimum von $\frac{dv}{dt}$ (und um so mehr von a) erzeugt wird, wovon das Maximum, weil es auf Temperaturen unterhalb des Wendepunktes herabgeht, experimentell ohne Schwierigkeit nachweisbar sein müsste. Hieher gehörende Beobachtungen scheinen von W. W. J. Nicol gemacht worden zu sein. [1]

Während die Grösse a für gewöhnlich ohne Unterbrechung mit der Temperatur zunimmt, ist gleichwohl auch der erste der oben genannten zwei Fälle, welche die Wärmeausdehnung einer Flüssigkeit bei gewöhnlichem Drucke darbieten kann, schon gegenwärtig nicht ohne bekannte Vertretung. Unter einer Anzahl von J. Pierre in Bezug auf Wärmeausdehnung untersuchter Flüssigkeiten [2] befinden sich drei, welche innerhalb der Grenzen der Versuche ein Maximum von $\frac{dv}{dt}$ zeigen; diese sind: zweifach gechlortes Chlorelayl, dreifach gechlortes Chlorelayl und einfach Chlorkohlenstoff. Für die erste Flüssigkeit (Siedepunkt $=138°$) gilt nach Pierre, das Volumen bei 0° als Einheit gesetzt, von 0° bis 60° die Formel:

$$v = 1+0\cdot000835619\,t \quad +0\cdot000006587711\,t^2 \\ -0\cdot000000054142\,t^3,$$

wonach $\frac{dv}{dt}$ bei 40° ein Maximum hat. Von 60° bis 138° gilt für dieselbe Flüssigkeit die Formel:

$$v = 1+0\cdot000977168\,t \quad +0\cdot000000734780\,t^2 \\ +0\cdot000000004010\,t^3;$$

---

[1] Nach einer Angabe im Naturforscher Bd. XVII, S. 491.

[2] Fortschritte der Physik, Jahrg. VI und VII, S. 56—60.

das Minimum von $\frac{dv}{dt}$ muss daher unweit 60° liegen. Ein stärkerer Druck müsste das Temperaturintervall zwischen Maximum und Minimum erweitern. Es wäre gewiss zu wünschen, dass dieses merkwürdige, aber nach dem Vorigen nicht überraschende Verhalten einiger Flüssigkeiten eine eingehende experimentelle Untersuchung erführe.

Da zum Halt- und Wendepunkte von a ein kleinerer Druck gehört als zu demjenigen von $\frac{dv}{dt}$, so kann es vorkommen, dass a für eine Flüssigkeit unter dem obwaltenden Drucke ein Maximum und Minimum hat, während $\frac{dv}{dt}$ nur einen Punkt kleinster Veränderlichkeit oder als entsprechenden Grenzfall gerade den Halt- und Wendepunkt zeigt, wo dieser Quotient stationär, nämlich

$$\frac{d^2v}{dt^2} = \frac{d^3v}{dt^3} = 0$$

ist. In der Nähe des hiedurch bezeichneten Zustandes dürfte sich das Quecksilber befinden. Indem für diese Flüssigkeit bei niedriger Temperatur $\frac{dv}{dt}$, wie es scheint, sehr nahe constant ist, nimmt a bei Erwärmung ab und muss daher wirklich bei einer hohen Temperatur ein Minimum haben, wogegen beim Erkalten der Werth von a wächst und daher einem Maximum zugeht, welches aber von der Flüssigkeit als solcher wegen eintretender Erstarrung nicht erreicht wird.

Es hat sich hier durch theoretische Schlüsse ergeben und empirische, eine genügende Zahl von Constanten enthaltende Formeln bestätigen es, dass der Ausdehnungscoëfficient a einer Flüssigkeit, wenn er durch deren Erwärmung continuirlich zunimmt, jedesmal bei einer relativ niedrigen, d. h. tief unter der kritischen liegenden Temperatur einen Wendepunkt hat, wo seine Zunahme am langsamsten ist. Hier geht umgekehrt bei sinkender Temperatur die Abnahme von a aus einer verzögerten in eine beschleunigte über, so dass nach dessen Überschreitung diese Grösse sich mit wachsender Geschwindigkeit der Nulle

nähert. Im Falle eines Maximums nimmt a von diesem an ebenfalls mit wachsender Geschwindigkeit ab. Man kann daher sagen, dass jede Flüssigkeit beim Erkalten einem Maximum der Dichte zustrebt. Das Wasser erreicht ein solches wirklich, aber schon 4° tiefer tritt die Erstarrung ein. Da bei dessen Compression die Temperatur des Dichtenmaximums schneller als diejenige der Erstarrung sich erniedrigt, so muss es eine Compression geben, wobei die Erstarrung mit der grössten Dichte zusammenfällt; ist der Druck grösser, so tritt die Erstarrung ein, bevor das Dichtenmaximum erreicht ist. Wie in diesem Falle das Wasser, so verhalten sich andere Flüssigkeiten schon bei gewöhnlichem Drucke. Immerhin aber darf man erwarten, dass bei weiteren auf diesem Gebiete noch auszuführenden Versuchen das Wasser nicht die einzige ein Dichtenmaximum aufweisende Flüssigkeit bleiben wird.

Als Thatsache, das Wasser betreffend, wurde zuvor erwähnt, dass eine Compression die Temperatur des Dichtenmaximums erniedrigt. Dies gilt, wie sich zeigen lässt, auch für andere Flüssigkeiten, und zwar als Folge einer zwischen der Lage des Dichtenmaximums und derjenigen des Minimums der Zusammendrückbarkeit obwaltenden Beziehung, welche aus der Natur der in einer Flüssigkeit vorhandenen Kräfte hervorgeht.

Das Volumen einer Flüssigkeit unter dem äusseren Drucke p kann man als durch zwei innere Kräfte bedingt ansehen, nämlich durch eine ausdehnende Kraft r und eine zusammenziehende Kraft q, so dass bei Gleichgewicht

$$p = r - q$$

ist. Die ausdehnende Kraft r betreffend, darf man von vorneherein annehmen, dass sie für ein constantes Volumen mit der Temperatur wachse; da aber die Differenz $r-q$ in einem Dichtenmaximum von der Temperatur unabhängig ist, muss offenbar auch die zusammenziehende Kraft q im Allgemeinen eine Function der Temperatur sein und zwar muss sie im genannten Falle durch eine unendlich kleine Temperaturerhöhung dt, während das Volumen constant bleibt, um den gleichen Betrag wie die Kraft r wachsen. Ist der Druck p, wie es bei Flüssigkeiten für gewöhnlich ohne Zweifel der Fall ist, gegen r und q sehr klein,

so nehmen diese zwei Kräfte als Functionen der Temperatur bei deren Erhöhung um dt im Dichtenmaximum nicht blos um gleich viel, sondern nahe auch in demselben Verhältnisse zu. Es sei nun v das Volumen der im Dichtenmaximum befindlichen Flüssigkeit, Δv die Verminderung, welche es durch den sehr kleinen Druckzuwachs Δp erfährt, und e der Elasticitätscoëfficient, so hat man

$$e\frac{\Delta v}{v} = \Delta p = \Delta r - \Delta q,$$

wobei $r+\Delta r$ und $q+\Delta q$ die zwei inneren Kräfte unter dem Drucke $p+\Delta p$ sind. Da die Flüssigkeit bei dem Volumen $v-\Delta v$ nur sehr wenig vom Dichtenmaximum abweicht, so werden, wenn man dann ihre Temperatur t bei constantem Volumen um dt erhöht, wie r und q, auch $r+\Delta r$ und $q+\Delta q$ und folglich auch Δr und Δq nahe in demselben Verhältnisse zunehmen und somit fällt der Druck Δp, welcher nöthig ist, um das gleiche Volumen v jedesmal um den gleichen Betrag Δv zu comprimiren, bei der Temperatur $t+dt$ grösser aus als bei der Temperatur t, d. h. der Elasticitätscoëfficient nimmt im Dichtenmaximum mit der Temperatur zu. Die Zusammendrückbarkeit c nimmt dabei entsprechend ab und muss folglich bei fortgesetzter Erwärmung, da sie schliesslich jedenfalls mit der Temperatur wächst, bei einer gewissen Höhe derselben ein Minimum haben, welches für das Wasser bei 63° wirklich eintritt. Man sieht, dass eine Flüssigkeit ein Dichtenmaximum beim Erkalten immer erst nach Überschreitung eines Minimums der Zusammendrückbarkeit erreichen kann.

Nach dem Gesagten ist bei der grössten Dichte einer Flüssigkeit $\frac{dc}{dt}$ negativ und somit $\frac{da}{dp}$ positiv, d. h. der Ausdehnungscoëfficient wird durch Compression grösser. Um für ein Dichtenmaximum a constant $= 0$ zu erhalten, muss daher bei Zunahme des Druckes die Temperatur abnehmen, wie es für das Wasser bereits experimentell feststeht.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin.

Von G. v. Georgievics.

Wie ich vor Kurzem[1] mitgetheilt habe, entsteht durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin bei 300° C. Parachinolinsulfosäure, und sprach ich damals die Vermuthung aus, dieselbe wäre aus zuerst gebildeter Orthochinolinsulfosäure, durch Wanderung der Sulfogruppe entstanden.

War diese Vermuthung richtig, so muss nicht nur die Orthochinolinsulfosäure in die Parasäure überführbar sein, sondern es muss sich die erstere, welche bisher nur bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, auch durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin bilden.

Um nun dies auf experimentellem Wege zu entscheiden, wurden die nachstehend mitgetheilten Versuche angestellt.

Dieselben sollten andererseits auch darüber Auskunft geben, ob sich bei der oben genannten Reaction nicht auch noch andere isomere Säuren bilden.

Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure.

Orthochinolinsulfosäure, nach der Methode von Lubavin[2] dargestellt, wurde mit der siebenfachen Menge Schwefelsäure durch 8 Stunden auf 300° erhitzt.

Es entstand Parachinolinsulfosäure in einer Ausbeute von 70 Procent, was folgende Versuche beweisen. Sie gibt in der

---

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. 8, S. 577.

[2] Ann. d. Ch. 155. 313.

Kalischmelze[1] ein Phenol, das bei der Verbrennung folgende Daten lieferte:

0·2452 Grm. Substanz gaben 0·665 Grm. CO_2 und 0·1129 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOH
C.....	74·06%	74·48%
H	5·09%	4·83%

Es schmilzt bei 193° (uncorr.) und zeigt auch in seinen Reactionen volle Übereinstimmung mit Paraoxychinolin.

Ferner wurde die Sulfosäure in Form des Kalisalzes mit Cyankalium destillirt, und lieferte hierbei ein Cyanid, das bei 131° C. (uncorr.) schmilzt und sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe löst, daher Paracyanchinolin[2] ist.

Dieses Cyanid, mit Salzsäure verseift, gibt eine Carbonsäure, welche mit Parachinolinbenzcarbonsäure identisch ist.

Im Capillarröhrchen erhitzt, sintert sie nämlich bei 160° und schmilzt bei 283—285° unter starker Zersetzung.[3] Ihr Ammonsalz gibt ferner alle die für jenes der Parachinolinbenzcarbonsäure charakteristischen Reactionen, wie sie seinerzeit von Schlosser und Skraup beschrieben wurden.

Es ist hiermit also bewiesen, dass sich Orthochinolinsulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° C. in Parachinolinsulfosäure umsetzt. Diese Umwandlung beginnt jedoch schon bei niedrigerer Temperatur, und zwar bei etwa 250°.

---

[1] In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand steht bei Beschreibung desselben Versuches irrthümlich, dass nach dem Schmelzen mit H_2SO_4 neutralisirt wird. Es muss nämlich mit CO_2 übersättigt und dann erst mit Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält dann mit einem Schlag analysenreines Paraoxychinolin, so dass also diese Methode für die Darstellung kleiner Mengen dieses sonst schwer zu reinigenden Präparates sehr zu empfehlen ist. Ich bemerke noch, dass beim Sättigen mit CO_2 eine schön krystallinische Fällung entsteht, die nicht das Phenol selbst, sondern eine additionelle Verbindung desselben mit doppeltkohlensaurem Kali ist. Man erhält dieselbe auch durch Fällung einer kalischen Lösung des Phenols mit doppeltkohlensaurem Natron.

[2] Fischer und Willmack, Berl. Ber. XVII., 440.

[3] Der Schmelzpunkt der Parachinolinbenzcarbonsäure liegt um 6—8° höher. Es genügt aber die allergeringste Verunreinigung, um denselben um mehrere Grade zu drücken.

Bei Temperaturen unter 250° konnte jedoch keine Veränderung der Orthosäure constatirt werden. Es wurde eine Reihe von Versuchen zwischen 120 und 250° ausgeführt und das Reactionsproduct von 20 zu 20 Grad isolirt und versucht, durch Darstellung des Kalksalzes eine eventuell gebildete isomere Säure zu isoliren.

Diese Versuche gaben alle insoferne ein negatives Resultat, als die Bildung einer solchen in keinem Falle beobachtet wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin bei Temperaturen unter 300°.

Der Zweck dieser Versuche war, zu ermitteln, ob durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin überhaupt Orthosäure gebildet wird, da ja nur in diesem Falle die Bildung von Parachinolinsulfosäure aus zuerst entstehender Orthosäure durch Wanderung der Sulfogruppe angenommen werden kann.

Diese Versuche ergaben, dass die Sulfurirung bei 220—230° beginnt, und dass die gebildete Säure Orthochinolinsulfosäure ist.

Sie hatte nämlich alle Eigenschaften derselben. Gab auch in der Kalischmelze[1] ein Phenol, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, den Schmelzpunkt 74° hat und auch in allen seinen übrigen Reactionen mit dem so charakteristischen Orthooxychinolin völlige Übereinstimmung zeigt.

Die Temperaturen, bei welchen sich Ortho- und Parachinolinsulfosäure bilden, liegen jedoch merkwürdig nahe bei einander.

Es lag mir daran, die Temperatur, bei welcher die Bildung der Parasäure erfolgt, möglichst genau zu ermitteln. Dieselbe wurde bei 240—250° gefunden.

Von der bei dieser Temperatur entstehenden Sulfosäure wurde behufs Identificirung mit Parachinolinsulfosäure, das Phenol, das Cyanid und die Carbonsäure dargestellt.

Das Phenol gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2055 Grm. Substanz gaben 0·5587 Grm. CO_2 und 0·0913 Grm. H_2O.

---

[1] Diese Schmelze wird am besten bei 190—200° ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOH
C	74·16%	74·48%
H	4·93%	4·83%

Es schmilzt bei 193° (uncorr.) und ist daher Paraoxychinolin.

Das Cyanid hatte den Schmelzpunkt 131°, löste sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe und gab beim Verseifen eine Carbonsäure mit allen Eigenschaften der Parachinolinbenzcarbonsäure von Schlosser und Skraup.

Während also durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin neben viel Ortho- bei niedriger Temperatur nur Meta-, bei höherer Temperatur nur Anachinolinsulfosäure entsteht, wird durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure zuerst nur Ortho-, dann nur Parachinolinsulfosäure gebildet.

Es kann daraus geschlossen werden, dass die Wanderungen der Sulfogruppe in dem Sinne verlaufen, dass dieselbe aus der Ortho- in die Parastellung, aus der Meta- in die Anastellung tritt.[1]

Ein Versuch, durch Erhitzen von Parachinolinsulfosäure mit Schwefelsäure auf Temperaturen über 300° eine weitere Wanderung der Sulfogruppe zu erzielen, gab ein negatives Resultat.

Da ich bei höherer Temperatur stets nur Parasäure erhielt, so schien es von Interesse zu untersuchen was geschieht, wenn Schwefelsäure unter denselben Umständen auf ein Chinolin einwirkt, in welchem die Parastellung bereits besetzt ist.

Der Versuch wurde mit Paraoxychinolin gemacht und ergab, dass in diesem Fall die Schwefelsäure nicht sulfurirend, sondern oxydirend wirkt.

Was die Interpretation der Wanderung der Sulfogruppe — aus der Ortho- in die Parastellung — betrifft, so kann dieselbe auf verschiedene Weise geschehen.

In Anbetracht des allgemeineren Interesses dieses Punktes der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Versuche angestellt, um diese Frage wenigstens zum Theil zu lösen.

[1] Ersteres ist durch meine Versuche bewiesen, letzteres durch die einschlägigen Arbeiten von Fischer und Willmack, La Coste und Lellmann sehr wahrscheinlich gemacht.

Einen Anhaltspunkt lieferte das intermediäre Auftreten von Chinolin bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure bei Temperaturen unter 250°. Nimmt man nämlich diese Einwirkung bei 200—240° vor, so kann man aus dem Reactionsproduct nach Entfernung des grössten Theils der Schwefelsäure durch Fällen mit Baryt und nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, Chinolin abscheiden.

Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt und durch Fractionirung gereinigt.

Es ging hiebei innerhalb 234—235° C. (uncorr.) über und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2846 Grm. Substanz gaben 0·8561 Grm. CO_2 und 0·1516 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7N
C.....	83·63%	83·72%
H.....	5·9 %	5·42%

Es ist also erwiesen, dass bei der Umwandlung von Orthoin Parachinolinsulfosäure intermediär Chinolin gebildet wird.

Um zu erfahren, ob dasselbe durch Abspaltung der Sulfogruppe entstanden war, wurde Orthochinolinsulfosäure in einem indifferenten Lösungsmittel (verdünntes Glycerin) im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt.

Der Versuch ergab insoferne ein negatives Resultat, als sich hiebei keine Spur von freiem Chinolin bildete. Die Sulfosäure hatte sich vollständig in einen schön dunkelrothen Farbstoff umgewandelt.

Eine zweite Möglichkeit, die hier in Betracht kommen konnte, war die, dass sich aus der SO_3H-Gruppe zuerst SO_2 abspaltet und dieses das entstandene Oxychinolin zu Chinolin reducirt.

Orthooxychinolin mit flüssiger schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, gab jedoch keine Spur von Chinolin.

Da beide in dieser Richtung angestellten Versuche kein positives Resultat ergeben haben, so muss diese Frage unentschieden gelassen werden.

Zur besseren Charakteristik der Parachinolinsulfosäure möge an dieser Stelle eine Krystallmessung derselben mitgetheilt werden, welche ich der besonderen Freundlichkeit des Herrn Dr. Köchlin verdanke.

Wenn man eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Parachinolinsulfosäure während längerer Zeit (ein bis zwei Monate) sich selbst überlässt, so erhält man die Säure in langen glasglänzenden monoklinen Nadeln, über welche mir Herr Dr. Köchlin Folgendes mittheilt:

Die Substanz ist monoklin; die Combination ist *m*. *c*, wobei

$$m = (110) = \text{Grundprisma}$$
$$c = (001) = \text{Basis genommen wurde.}$$

Axenverhältnis $a : b = 1 \cdot 3514 : 1$
$\beta = 66° 46' 26''$

gerechnet aus den Winkeln

$cm' = 001 : 110 = 76° 26'$
$m' m'' = 110 : \bar{1}10 = 73° 0'$

Die Winkel zeigten Schwankungen bis zu 2° und liessen sich nur annähernd bestimmen, weil die Krystalle nicht einfach, sondern Complexe annähernd paralleler Individuen sind.

Einwirkung von H_2SO_4 auf Cinchoninsäure.

Auch aus Cinchoninsäure wird durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei 300° direct die entsprechende Parasulfosäure gebildet.

Da dies auch eine rasche und bequeme Methode der Darstellung dieses Präparates ist, so sollen hier einige Details derselben beschrieben werden.

Man erhitzt Cinchoninsäure mit der 6—7fachen Menge englischer Schwefelsäure im offenen Kolben am Sandbade auf 290—300° durch 8—10 Stunden.

Dann wird die Lösung in sehr viel Wasser gegossen und etwa drei Viertel der angewandten Schwefelsäure kochend mit Bariumcarbonat ausgefällt.

Nachdem man filtrirt, den Niederschlag von Bariumsulfat mehrmals mit Wasser ausgekocht, und die Lösungen vereinigt

hat, wird solange concentrirt, bis in einer erkalteten Probe nach 1—2 Stunden eine feste Ausscheidung bemerkbar ist. Nun muss mindestens 24 Stunden stehen gelassen werden.

Um die Ausscheidung der Sulfosäure, welche die Neigung hat, übersättigte Lösungen zu geben, zu befördern, muss von Zeit zu Zeit verrührt und die Wände des Gefässes mit einem Glasstabe gerieben werden.

Nach der oben angegebenen Zeit ist die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt, welcher von der Mutterlauge in entsprechender Weise möglichst sorgfältig getrennt wird.

Durch 2—3maliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle erhält man vollkommen reine Parasulfocinchoninsäure in einer Ausbeute von etwas mehr als 40% der theoretisch berechneten.

Die Mutterlauge enthält — wenn obige Vorschriften eingehalten werden — nur mehr Spuren von Parasäure, neben einer zweiten, vielleicht isomeren Säure.

Behufs Identificirung der, auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Säure mit β-Sulfocinchoninsäure wurde diese n hacden Angaben von Weidel[1] dargestellt und zeigten beide Säuren in allen ihren Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung.

Ferner wurden die Krystallwasserbestimmung, die Verbrennung und die Kalischmelze gemacht.

Die hiebei erhaltenen Resultate waren folgende:

0·3062 Grm. Substanz haben beim Trocknen bei 130° 0·0385 Grm. H_2O verloren.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6SO_3HNO_2+2aq.$
12·57% H_2O	12·45% H_2O

Als Mittel zweier Verbrennungen erhielt ich folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6SO_3HNO_2$
C	47·38%	47·43%
H	3·5 %	2·76%

[1] Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 565.

In der Kalischmelze, die nach den diesbezüglichen Angaben der oben citirten Arbeit durchgeführt wurde, erhielt ich eine Oxysäure, die bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

0·1967 Grm. Substanz gaben 0·4561 Grm. CO_2 und 0·0695 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C	63·24%	63·48%
H	3·92%	3·7 %

Diese Säure schmilzt über 315° und zeigt in ihrem Verhalten volle Übereinstimmung mit den Eigenschaften der von Weidel beschriebenen β-Oxycinchoninsäure,[1] als auch mit Skraup's Xanthochinsäure,[2] welche beide letztere ja ebenfalls zweifellos identisch sind.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Orthochinolinsulfosäure geht beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure bei 240—300° glatt in Parasäure über.
2. Es wird bei dieser Umwandlung intermediär Chinolin abgespalten.
3. Durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin wird zuerst bei 220° Ortho-, dann bei 240—300° Parachinolinsulfosäure und zwar nur diese beiden gebildet.
4. Auch aus Cinchoninsäure erhält man durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei höherer Temperatur die entsprechende Parasäure.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 572.

[2] Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 602.

Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure.

Von **Eduard Donath** und **Franz Müllner.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie in Leoben.)

Gegenwärtig, wo wolframhältige Bronzen und verschiedene andere zinn- und wolframhältige Legirungen[1] erzeugt und mannigfach verwendet werden, kommt der Analytiker häufiger als früher in die Lage, eine Trennung obiger beiden Körper durchzuführen, und dies war auch die Veranlassung, dass wir nach einem sicheren und rascher ausführbaren Verfahren für diesen Zweck suchten, da die bisher angegebenen Methoden entweder keine ganz zuverlässigen Resultate lieferten, oder etwas umständlich in der Durchführung waren.

Die von uns im Folgenden beschriebene Methode, welche wir an Mischungen bekannter Zusammensetzung aus Zinnoxyd (dargestellt aus reinem Zinn durch Behandeln mit Salpetersäure und Glühen des Zinnsäurehydrats) und Wolframsäure (dargestellt aus Natriumwolframat durch Zersetzung mit Salzsäure) geprüft haben, beruht darauf, dass Zinnoxyd beim Glühen mit feinst vertheiltem Zink zu einem Schwamm von metallischem Zinn reducirt wird, der sich später leicht in heisser verdünnter Salzsäure löst, während Wolframsäure bei dieser Behandlung blos zu blauem Wolframoxyd reducirt wird, welches leicht durch Oxydation in die in Salzsäure unlösliche Wolframsäure übergeht. Das Zink kann zu diesem Zwecke entweder in Form von Zinkstaub, Zinkpulver oder auch feinst gefeiltem Zink angewendet werden. Zinkstaub wirkt am energischesten, doch enthält er stets bekanntlich geringe Mengen von Eisen und namentlich Blei und Cadmium, welch letztere die Genauigkeit der Resultate immerhin beeinflussen können. Empfehlenswerther ist deshalb

[1] Die Firma Biermann in Hannover erzeugt namentlich für metallurgische Zwecke grössere Quantitäten der mannigfachsten Wolframlegirungen.

das als Zincum pulv. purris. käufliche Präparat, von dessen völliger Reinheit man sich jedoch immer vorher überzeugen muss, da wir unter anderem auch schon nicht unbeträchtliche Mengen von Zinn in einem solchen Präparate gefunden haben. Durch Feilen von chemisch reinem Stangenzink mittelst einer harten und sehr feinen Feile und Ausziehen des Feilpulvers mittelst eines kräftigen Magneten, bis eine Probe bei entsprechender Prüfung keine Reaction auf Eisen zeigt, erhält man ebenfalls ein ganz brauchbares Material zur Durchführung der Reduction.

Die Trennung der in Rede stehenden Körper wird nun in folgender Weise ausgeführt. Das geglühte und gewogene Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure, wie es in der Regel bei der Analyse solcher Legirungen durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten wird, wird in einer Achatschale mit dem doppelten Volum von Zinkstaub, Zinkpulver oder Zinkfeile zerrieben und unter Nachspülen mit letzterem in einen kleinen Porzellantiegel gebracht. Bei Anwendung von Zinkstaub genügt schon eine einfache Mischung im Tiegel selbst; bei Zinkpulver oder Feile muss die Mischung in der Achatschale sorgfältigst gerieben werden. Der bedeckte Tiegel wird nun durch eine Viertelstunde stark geglüht; nach dem Abkühlen bringt man den schwammigen Inhalt in ein Becherglas, übergiesst hier mit mässig verdünnter Salzsäure (1 Theil Säure, 2 Theile Wasser), spült mit dieser Säure auch die am Tiegel haftenden Reste heraus und erhält die Flüssigkeit im Kochen bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und demnach alles Zinn vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen und vorsichtig gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydirt ist und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blau gefärbt erscheint.[1] Die nun mit dem mindestens anderthalbfachen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit wird 24 Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt, zuerst mit, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und schliesslich mit einer verdünnten heissen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da beim Waschen mit Wasser allein stets trübe Filtrate erhalten werden.

[1] Die blaue Farbe der Lösung rührt jedenfalls nur von äusserst fein suspendirtem blauen Wolframoxyd her.

Schliesslich wird der getrocknete Niederschlag geglüht und die Wolframsäure gewogen. Man kann sich damit begnügen das Zinnoxyd aus der Differenz beider Körper zu rechnen. Zur directen Bestimmung desselben braucht man blos im Filtrat durch Schwefelwasserstoff in der Kälte das Zinn als Sulfid zu fällen, um letzteres durch anhaltendes Glühen bei Luftzutritt, allenfalls unter Zuhilfenahme von salpetersaurem Ammoniak, in Zinnoxyd überzuführen. Diese directe Bestimmung des Zinns in der angegebenen Weise kann jedoch nur dann erfolgen, wenn man sich zur Reduction nicht des Zinkstaubes bedient hat, da sonst der Cadmiumgehalt des letzteren die Resultate beeinflusst.

Folgende erhaltene Resultate mögen als Belege für die Genauigkeit der beschriebenen Methode dienen.

	Angewendet:	Erhalten:
I.	WO_3 : 0·4654 SnO_2 : 0·5041	WO_3 : 0·4706
II.	WO_3 : 0·5943 SnO_2 : 0·7003	WO_3 : 0·5959
III.	WO_3 : 0·5622 SnO_2 : 0·6475	WO_3 : 0·5585
IV.	WO_3 : 0·0449 SnO_2 : 1·1891	WO_3 : 0·0431 SnO_2 : 1·1912
V.	WO_3 : 0·8355 SnO_2 : 0·0978	WO_3 : 0·8307 SnO_2 : 0·0970

In den zwei ersten Fällen wurde zur Reduction Zinkstaub, in den letzteren chemisch reine Zinkfeile angewendet. Die höheren Resultate der ersteren Fälle sind durch den Bleigehalt des Zinkstaubes, der mit der Wolframsäure zur Wägung gelangt, bedingt; im Allgemeinen findet man sogar unbeträchtlich weniger Wolframsäure als angewendet wurde. Dies rührt davon her, dass man wegen der Flüchtigkeit des Zinnchlorides die Flüssigkeit nicht wie es nothwendig wäre, vollständig zur Trockne eindampfen darf. Lässt man jedoch dieselbe längere Zeit, z. B. zwei Tage stehen, so scheiden sich auch die letzten Spuren von Wolframsäure ab und man wird in diesem Falle auch genauere Resultate erhalten.

XXVII. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1887.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch den am 7. d. M. erfolgten Tod ihres wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath und Professor Dr. Carl Ritter Langer v. Edenberg erlitten hat.

Ferner gibt der Vorsitzende Nachricht von dem am 18. November d. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes Herrn Professor Dr. Gustav Theodor Fechner in Leipzig.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diese Verluste durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Herr Director J. Hann übersendet sein soeben (bei Eduard Hölzel in Wien) erschienenes Buch: „Die Vertheilung des Luftdruckes über Mittel- und Süd-Europa, dargestellt auf Grundlage der dreissigjährigen Monats- und Jahresmittel 1851/80, nebst allgemeinen Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Luftdruck-Mittel und -Differenzen, sowie deren mehrjährige Perioden". (Mit 3 Tafeln der Monats- und Jahres-Isobaren und zahlreichen Tabellen.)

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner übermittelt ein Exemplar seiner soeben (im Verlage der k. k. Hof- und Staatsdruckerei) erschienenen Schrift: „Die mikroskopische Untersuchung des Papieres mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere". (Mit 15 Holzschnitten und 1 Lichtdruck.)

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der Universität in Strassburg von Dr. Paul Czermak in Graz: „Über das elektrische Verhalten des Quarzes" (I.).

Der Secretär legt folgende eingesendete Mittheilungen vor:

1. „Beitrag zur Theorie der Potenzen", von Herrn Otto Schier, Bürgerschul-Fachlehrer in Brünn.
2. „Kosmo- und geogenische Skizze", von Herrn S. Adler, Reallehrer in Wien.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz: „Über windschiefe Determinanten".

Das w. M. Herr Prof. v. Lang überreicht eine Mittheilung von Herrn E. Warburg in Freiburg i. Br. unter dem Titel: Bemerkung zu der Abhandlung: „Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit von Prof. Dr. A. Wassmuth und Dr. G. A. Schilling".

Das c. M. Herr Prof. Ernst Fleischl v. Marxow überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. J. Gnezda in Wien: „Über die Wirkung secundär-elektrischer Ströme auf motorische Nerven von Säugethieren".

Herr Professor Dr. Franz Toula an der k. k. technischen Hochschule in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über *Aspidura* (*Amphiglypha*) *Raiblana* nov. spec."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fritsch, A. und Kafka, J., Die Crustaceen der böhmischen Kreideformation. (Veröffentlicht mit Subvention des Comités für Landesdurchforschung von Böhmen.) (Mit 10 Tafeln in Farbendruck und 72 Textfiguren.) Prag, 1887; Folio.

XXVIII. SITZUNG VOM 15. DECEMBER 1887.

Der Secretär legt das erschienene IX. Heft (November 1887) der akademischen Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen.“

Das w. M. Herr Prof. v. Barth übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium des k. k. Militär-Thierarznei-Institutes in Wien, von Dr. J. Latschenberger, betitelt: „Die Bildung des Gallenfarbstoffes aus dem Blutfarbstoff.“

Der Secretär legt eine von Herrn Jacob Zimels in Brody eingesendete Mittheilung: „Über einen geometrischen Satz“ vor.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität von Herrn Julius Miesler unter dem Titel: „Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente.“ (II. Mittheilung.)

Ferner überreicht Herr Prof. Loschmidt eine Arbeit aus demselben Laboratorium von Herrn Gustav Jäger: „Über die relativen Eigenschaften der molekularen elektrischen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen.“

Herr Dr. S. Zeisel überreicht eine im II. k. k. Universitäts-Laboratorium Wien (Prof. Lieben) ausgeführte Arbeit: „Über das Colchicin“ (II. Abhandlung).

Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle.

Von Dr. **Anton Grünwald,**
o. ö. Professor der Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Einleitung.

Ich habe der hohen Akademie über die wesentlichsten Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Spectrum des Wasserdampfes und die Linienspectren des Wasserstoffes und Sauerstoffes eine vorläufige Mittheilung gemacht, welche in der Sitzung vom 14. Juli 1887 zur Vorlage kam, und von welcher in dem akademischen Anzeiger ein Auszug erschienen ist. Um die darin enthaltenen, auf das Spectrum der Atmosphäre und der Corona bezüglichen Bemerkungen noch rechtzeitig vor der, seitdem leider so ungünstig ausgefallenen Sonnenfinsterniss vom 18. auf den 19. August zur Kenntniss der Astrophysiker zu bringen, wurde darauf eine ähnliche vorläufige Mittheilung in Nr. 2797 der „Astronomischen Nachrichten" veröffentlicht.

Eine ausführliche Mittheilung über die in Rede stehenden Untersuchungen nebst den dazu gehörigen beweisenden Zahlentabellen werde ich demnächst der hohen Akademie übermitteln.

Um aber die Wichtigkeit, welche die Ergebnisse meiner Forschungen für die Chemie und die Spectralanalyse haben, auf das Schlagendste an speciellen Beispielen zu beleuchten, habe ich zunächst die Spectren des Magnesiums und des Kohlenstoffes auf Grund meiner Theorie untersucht.

Es ist mir gelungen die Bestandtheile der letzteren zu entdecken und deren chemische Natur unzweifelhaft nachzuweisen.

Ich theile diese höchst interessanten und überraschenden Ergebnisse nebst ihren Beweisen in der vorliegenden Abhand-

lung mit, welcher ich hier zur besseren Orientirung der Leser und zur Erleichterung des Verständnisses einige Bemerkungen vorausschicke.

Ich habe im Interesse grösserer Kürze und Übersichtlichkeit der Darstellung eine einfache, und wie ich glaube auch zweckmässige Symbolik eingeführt, um die chemischen Zustände der behandelten Substanzen und die Gruppen von zugehörigen Wellenlängen zu bezeichnen, welche sie in den betreffenden Zuständen erzeugen. Sei nämlich „A" ein zusammengesetzter Stoff, welcher eine einfachere Substanz „B" in einem einzigen chemischen Zustande enthält. Die letztere sei wieder eine chemische Verbindung, in welcher eine noch einfachere Substanz „C" als eine der Componenten in einem einzigen chemischen Zustande vorkommt. Dann soll „A, B, C" den Stoff „C" in dem so charakterisirten Zustande, und (A, B, C) die Gruppe der Wellenlängen jener Strahlen bezeichnen, welche der Stoff „C" in diesem Zustande ausstrahlt. Diese Gruppe ist ein integrirender Theil der Gruppe (A, B) von Wellenlängen, welche der Stoff „A, B" (das ist der Stoff B in A) erzeugt, und bildet innerhalb und mit derselben eine Partialgruppe des Spectrums von „A".

Was die Zusammensetzung des Hydrogens und Oxygens aus den primären Elementen a, b und c, welche spectralanalytisch genau charakterisirbar sind, und die bezüglichen Volumformeln $H = b\ a_4$, $O = H'.\ O'$, $O' = b_4\ O''_5$, $O'' = b_4\ c_5$, $O = H'.\ b_4\ (b_4\ c_5)_5$ [1] betrifft, verweise ich auf meine bisherigen (eventuell auf die bald erscheinenden „ausführlichen") Mittheilungen und beschränke mich hier hinsichtlich der primären Elemente „a", „b" und „c" darauf, die mathematisch-spectralanalytischen Kriterien kurz zusammenzustellen, durch welche sie spectralanalytisch erkannt und nachgewiesen werden können.

Kriterien für die primären Elemente „a", „b" und „c".

I. Sei λ eine der Wellenlängen (H, a), welche das Element „a" (das „Coronium") in dem chemischen Zustande, in welchem es gebunden in Hydrogen vorkommt, erzeugt, so ist:

---

[1] Die hier und in der Folge benützten Symbole a, b, c, O, O', O'' haben dieselbe Bedeutung, wie in den oben angezogenen Mittheilungen.

1.) $\frac{19}{30}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (H_2O, H, *a*) des H_2O-Spectrums, und sind, wie ich empirisch gefunden habe, mit grosser Annäherung auch noch

2.) $\frac{3}{4}\lambda$ und 3.) $\frac{56}{75}\lambda$ zwei andere entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums.

II. Sei λ eine Wellenlänge der Strahlengruppe (H, *b*), welche das Element „*b*" in demjenigen Zustande aussendet, in welchem es sich im Hydrogen unter dem Einflusse des „Coroniums" „*a*" befindet.

Dann ist

1.) $\frac{4}{5}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (H_2O, H, *b*) des Wasserspectrums (Hauptkriterium);

2.) $\frac{46}{41}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (O, O′, *b*) des freien Oxygens, und

2 α) $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda$ eine dieser entsprechende Wellenlänge der Gruppe (H_2O, O, O′, *b*) des Wasserspectrums;

3.) $\frac{70}{59}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (O, O′, O″, *b*) des freien Oxygens, und

3 α) $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda$ eine der letzteren zugeordnete Wellenlänge der Gruppe (H_2O, O, O′, O″, *b*) des Wasserspectrums.

Da das Wasserspectrum gegenwärtig durch die vorzüglichen Arbeiten von Huggins, und insbesondere von Liveing und Dewar in grossem Umfange und bis auf die schwächsten Strahlen bekannt ist, so sind die rhythmischen Beziehungen der primären Elemente in ihren verschiedenen Condensationsformen zum Wasserspectrum die besten Kriterien zu ihrer Erkennung und Nachweisung. So bilden auch hier die harmonischen Beziehungen unter II 1, 2 α) und 3 α) die sichersten Kennzeichen des Elementes „*b*" in dem Zustande „H, *b*", während seine gleichzeitigen harmonischen Beziehungen zum Oxygen

(unter II 2,3) besser zur Berechnung von bisher noch unbekannten äusserst schwachen Strahlen des letzteren benützt werden.

III. Sei λ eine der Wellenlängen der Gruppe (O, O′, O″, *c*) des primären Elementes „*c*“ in dem Zustande, in welchem es sich innerhalb des freien Oxygens befindet; so ist

1.) $\frac{3}{5}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppen (H_2O, O, O′, O″, *c*) des Wasserspectrums (Hauptkriterium).

2.) $\frac{5}{8}\lambda$ eine Wellenlänge der jener übergeordneten (das heisst dieselbe als eine Theilgruppe einschliessenden) Gruppe (H_2O, O, O′, O″) des Wasserspectrums.

IV. Sei λ eine der Wellenlängen des freien Heliums, das heisst des Heliums in dem Zustande, in welchem es neben dem Coronium „*a*“ frei wird, wenn sich das Hydrogen in hinreichend hoher Temperatur und bei geringem Drucke, unter gleichzeitiger Ausdehnung im Verhältnisse von 2 : 3 dissociirt.

Dann ist $\frac{2}{3}\lambda = \lambda'$ eine Wellenlänge der Gruppe (H, *b*) des im Hydrogen chemisch gebundenen Elementes „*b*“, und die letztere Wellenlänge λ' wird als solche durch die Kriterien unter II gekennzeichnet, wenn man dort überall λ' für λ substituirt. Es würden also:

$\frac{4}{5}\lambda'$, $\frac{23}{32}\times\frac{46}{41}\lambda'$, $\frac{21}{32}\times\frac{70}{59}\lambda'$ drei harmonisch zugeordnete Wellenlängen des Wasserspectrums und

$\frac{46}{41}\lambda'$, $\frac{70}{59}\lambda'$ zwei harmonisch entsprechende Wellenlängen des freien Oxygens sein.

V. Nehmen wir dagegen an, es sei λ eine der Wellenlängen des freien Coroniums „*a*“, so wird $\frac{2}{3}\lambda = \lambda'$ die entsprechende Wellenlänge der Gruppe (H, *a*) des im „H“ chemisch gebundenen Coroniums „H, *a*“ und als solche durch die Kriterien unter I charakterisirt sein, wenn man dort vorher λ' für λ setzt.

Es werden also $\frac{19}{30}\lambda'$, $\frac{3}{4}\lambda$ und $\frac{56}{75}\lambda'$ sehr nahe drei Wellenlängen des Wasserspectrums sein, von welchen die erste $\frac{19}{30}\lambda'$ der Gruppe (H_2O, H, a) angehört.

VI. Die Wellenlängen aller Strahlen der elementaren Linienspectren des Hydrogens und des Oxygens, mithin auch jene des primären Stoffes „c" in dem Zustande, in welchem er im Oxygen vorkommt, werden durch den Factor: $\frac{2}{3}$, den mittleren Condensationsfactor des Hydrogens und Oxygens bei ihrer Verbindung zu H_2O-Dampf, in correspondirende Wellenlängen des Wasserspectrums verwandelt.

Ich mache ferner besonders darauf aufmerksam, dass ein „chemisches Atom" in meinen Untersuchungen keines der bisherigen metaphysischen Atome ist. Das „chemische Atom" meiner Theorie ist ein Complex von vielen, ja von ausserordentlich zahlreichen beweglichen Theilchen, welche elastisch, aber so fest mit einander verbunden sind, dass kein für uns in Betracht kommender chemischer Process im Stande ist, die Verbindung derselben zu sprengen und das „Atom" in Stücke zu zerreissen. Auch die Theilchen des Atoms werden von mir consequenterweise ebensowenig als unveränderlich oder „absolut starr" gedacht, wie das „Atom" selbst; sondern sie können innerhalb endlicher Grenzen Deformationen unterliegen, welche zu ihren Wechselwirkungen in gesetzmässigen Beziehungen stehen.

Bei dieser Auffassung wird es vollkommen begreiflich, dass ein „Atom" ein aus sehr zahlreichen Strahlen von verschiedenen Wellenlängen bestehendes Spectrum haben kann, welches sich gesetzmässig verändert, wenn der chemische Zustand der aus solchen Atomen bestehenden Substanz und ihre Beziehungen zu anderen Substanzen sich ändern. (Es ist nicht unmöglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass die Theilchen eines Atoms mit den Äthertheilchen oder doch mit Condensationsformen des Äthers identisch sind.)

Ebenso leicht wird man einsehen, dass bei einer innigen Verbindung zweier Atome, bei welcher sich dieselben mit je einem

oder mit mehreren einander besonders nahen Theilchen an einander anschliessen, die letzteren, welche vielleicht im freien Zustande der Atome Schwingungen von verschiedenen Perioden ausführten, nach der chemischen Verbindung der Atome in übereinstimmender Weise schwingen und so reale Vermittler oder wahre bewegliche Knoten- oder Verzweigungspunkte der Moleküle der betreffenden Verbindung werden können. Dies wird dann im Spectrum der Verbindung seinen Ausdruck in der Weise finden müssen, dass es in demselben Strahlen geben wird, welche sowohl der einen als auch der anderen der beiden Componenten angehören und sich bei der Sprengung der Verbindung im Allgemeinen in zwei Strahlen von verschiedenen Perioden auflösen werden, von welchen der eine dem Spectrum der einen nunmehr freien Componente, der andere dem Spectrum der anderen angehört. Im Zusammenhange damit nenne ich solche Strahlen, deren Wellenlängen innerhalb der Beobachtungsfehler gleichzeitig zwei oder mehr Strahlengruppen angehören, welche verschiedenen Componenten einer Verbindung im Spectrum der letzteren entsprechen: „empirische Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der betreffenden Gruppen. Derartige Strahlen können wirkliche Knoten oder Verzweigungsstrahlen der Verbindung sein; sie können aber auch möglicherweise Doppelstrahlen (oder mehrfache Strahlen) sein, deren Wellenlängen sehr nahe zusammenfallen, so dass sie innerhalb der Beobachtungsfehler von einander nicht mit Sicherheit unterschieden werden können, welche aber nichts destoweniger von einander verschieden sind und thatsächlich zwei oder mehr nicht identischen Strahlen verschiedener Gruppen angehören.

Beispiele — aber auch nicht mehr — von solchen Knotenstrahlen werden in der folgenden Discussion des Mg- und C-Spectrums vorkommen. Die genaue Bestimmung aller Knotenstrahlen des Mg-s, der C-, sowie des H-s, O-s und der zahlreichen und eigenthümlich vertheilten Knotenstrahlen des Wasserspectrums — muss eingehenden speciellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Es ist bei der Vergleichung von numerischen Beobachtungsdaten von der grössten Wichtigkeit, solche Zahlen mit ein-

ander zu vergleichen, welche unter denselben Umständen und wo möglich auch von denselben Beobachtern erhalten wurden. Ich habe daher bei meinen vergleichenden Untersuchungen vorzüglich und in erster Reihe die Beobachtungen der Professoren G. D. Liveing und J. Dewar im Cambridge über das Spectrum des Magnesiums und der Kohle (Proceed. Roy. Soc. of London, Vol. 28, 30, 32 und 33 etc., Chemical News Vol. 43), sowie die Ergebnisse der eingehenden Untersuchungen über die Wellenlängen des Wasserspectrums von $\lambda = 2268$ bis $\lambda = 4098 \cdot 1$ zu Grunde gelegt, welche Herr Professor G. D. Liveing in der neuesten Zeit über mein Ansuchen zur Prüfung meiner Theorie angestellt, und mir unterm 19. Juni, 26. Juni, 21. Juli, 20. August und 13. September l. J. brieflich mitgetheilt hat. Ich erfülle nur eine angenehme Pflicht, wenn ich aus diesem Anlasse Herrn Professor G. D. Liveing hier meinen wärmsten Dank für die mir gütigst gewährte Unterstützung ausspreche, durch welche meine Untersuchungen (und insbesondere die vorliegende) auf das Wirksamste gefördert, ja erst ermöglicht wurden.

Da wo eine Ergänzung der Beobachtungen Liveing's und Dewar's nöthig war, habe ich die vorzüglichen und sorgfältigen Beobachtungen von Professor W. N. Hartley und W. E. Adeney in Dublin (Philosoph. Transact. of the Royal Society Part I. 1884) benützt.

Herr Professor G. D. Liveing, auf dessen Anregung hin ich insbesondere das Magnesiumspectrum und das Spectrum des Hydrogenmagnesiums untersucht, und dem ich die diesbezüglichen Resultate unterm 31. August l. J. zur Kenntniss gebracht habe, hat die Wichtigkeit derselben in seinem Briefe vom 13. September l. J., in welchem er mir zugleich die Liste der Wellenlängen des Wasserspectrums von $\lambda = 4098 \cdot 1$ bis $\lambda = 3208 \cdot 1$ sandte, mit folgenden Worten anerkannt: „My dear Sir, I thank you very much for your interesting letter of Aug. 31 and also for the copy of your paper published in the „Astronomische Nachrichten". Both have given me a good deal to think about, as they open up a very wide field for further research, of which I shall not live to see the end." . . . . .

Ich glaube hieraus schliessen zu dürfen, dass meine Mittheilungen auch bei andern Chemikern und Spectroskopikern günstige

Aufnahme finden und dieselben anregen werden, durch geeignete Experimente und Beobachtungen zur Prüfung und zum weiteren Ausbau der Theorie beizutragen.

I. Theil.

Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums.

Hiezu die Tafeln: I, Ia, Ib; IIa, IIb; III, IIIa, IIIb; IV, IVa, IVb.

Die Strahlen des Magnesiums lassen sich in vier Gruppen theilen, welche mathematisch durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum, sowie zu den Spectren des Hydrogens und Oxygens genau definirt werden können.

Die I. Gruppe.

λ = 5710 Liveing und Dewar (in 10^{-7} Millimetern),
5529 „ „ „
5527 (Thalén),
b_1 5183 Liveing und Dewar,
b_2 5172 „ „ „
* 4481 „ „ „
* 4456 „ „ „

gehört dem Helium an, welches ohne chemische Condensation oder Dilatation im Magnesium enthalten ist.

Die übrigen Strahlen des Heliums, wie zum Beispiel D_3 5874·9 sind durch die Wirkung der übrigen primären Substanzen, mit welchen das Helium im Magnesium verbunden ist, ausserordentlich geschwächt und verschwinden deshalb.

Beweis: $\lambda' = \frac{2}{3}\lambda$ ist für jeden der obigen Strahlen: λ die Wellenlänge eines entsprechenden Hydrogenstrahles, welcher dem im Hydrogen mit dem „Coronium" verbundenen Helium angehört. Denn jede dieser Wellenlängen: λ' erfüllt die mathematisch-spectral-analytischen Kriterien solcher Strahlen. Es ist nämlich (Tafel I) $\frac{4}{5}\lambda'$ die Wellenlänge eines correspondirenden

Strahles des Wasserspectrums (siehe Tafel I, 3. und 4. Colonne), und

$$\frac{25}{32} \times \frac{46}{41} \lambda' \text{ (Tafel Ia, 3. und 4. Colonne),}$$

sowie

$$\frac{21}{32} \times \frac{70}{59} \lambda' \text{ (Tafel Ib, 3. und 4. Colonne)}$$

sind ebenfalls zwei andere homologe Strahlen des H_2O-Spectrums während beziehungsweise $\frac{46}{41}\lambda'$ und $\frac{70}{59}\lambda'$ die den letzteren entsprechenden Oxygenstrahlen sind (siehe Tafel Ia zweite Colonne und Tafel I b) desgleichen.

Bei der Vergleichung der Wellenlängen der berechneten mit jenen der beobachteten H_2O-Strahlen muss in einzelnen Fällen, wo die betreffenden H_2O-Strahlen so schwach sind, dass sie nicht mehr auf die photographische Platte wirken, hier wie in der Folge die sehr reichhaltige, dem zweiten zusammengesetzten Linienspectrum des Hydrogens (welches ich kurz das H′-Spectrum nenne) entsprechende Gruppe des Wasserspectrums zur Vergleichung herangezogen werden. Die Wellenlängen derselben sind, wie aus meinen Mittheilungen bekannt ist, die Hälfte der correspondirenden Wellenlängen des H′-Spectrums. Die genannte Gruppe des H_2O-Spectrums soll deswegen kurz mit $\left(\frac{H'}{2}\right)$ bezeichnet werden. So entspricht zum Beispiel die Wellenlänge $\frac{H'}{2} = 2389 \cdot 9$ der Gruppe $\left(\frac{H'}{2}\right)$ sehr genau der Wellenlänge 2389·8 der dritten Colonne der Tafel I, während die nächstliegende von Professor Liveing beobachtete Wellenlänge 2390·6 davon um 0·8 einer Angström'schen Einheit abweicht.

Die Wellenlängen λ der I. Gruppe der Magnesiumstrahlen genügen also in der That den in der Einleitung unter IV) angegebenen Kriterien der Heliumstrahlen.

Die Strahlen $\lambda' = \frac{2}{3}\lambda$ der zweiten Colonne der Tafel I sind bisher noch unbekannte Hydrogenstrahlen der Gruppe (H, *b*); die Strahlen der zweiten Colonne der nächstfolgenden Tafel Ia:

$\frac{46}{41}\lambda'$ (bis auf einen: 4135·5, Pflücker's: 4136), sowie jene der zweiten Colonne der Tafel I b unter $\frac{70}{59}\lambda'$ (bis auf einen 4371·7, H. C. Vogel's 4372) sind neue, den Heliumstrahlen des Magnesiums rhythmisch entsprechende Oxygenstrahlen, von welchen die ersteren der Gruppe (O, O′, *b*), die letzteren dagegen der Gruppe (O, O′, O″, *b*) angehören. Die Gruppe (O, O′, *b*) stammt von der innerhalb des Oxygens in der Substanz O′ enthaltenen primären Substanz „*b*“. (Siehe die Volumformeln: $O = H'.O'$, $O' = b_4.O''$), während die Gruppe (O, O′, O″, *b*) derselben primären Substanz „*b*“ ihr Dasein verdankt, welche sich jedoch in einem von dem früheren verschiedenen chemischen Zustande im Oxygen, in O′, und zwar insbesondere innerhalb $O'' = b_4\, c_5$ in unmittelbarer Verbindung mit dem primären Stoffe „*e*“ befindet.

Die durch Sternchen (*) ausgezeichneten Strahlen: $\lambda = 4481$ und 4456 der I. Gruppe gehören auch der II. Gruppe an (vergleiche diese); sie sind also empirische, das heisst erfahrungsgemäss innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler festgestellte Knoten- oder Verzweigungsstrahlen dieser zwei Gruppen. (Siehe die Einleitung.)

Ich mache hier, namentlich mit Rücksicht auf die Astrophysik, noch besonders auf den Umstand aufmerksam, dass die Heliumstrahlen $\lambda = 5529$, 4481 und 4456 des Magnesiums innerhalb der Beobachtungsfehler mit den entsprechenden Strahlen $\lambda = 5529$, 4481 und 4456·4 des H′-Spectrums (das heisst des II. oder zusammengesetzten Linienspectrums des Hydrogens) übereinstimmen.

Die II. Gruppe der Magnesiumstrahlen,

eine äusserst interessante Gruppe (siehe Tafel IIa und IIb), ist:

$\lambda = b_4$	5167	Liveing und Dewar,
	4808	„ „ „
	4705	„ „ „
	4703	Thalén,
	4587	„
	4586	Liveing und Dewar,
	4570	„ „ „

* 4481	Liveing und Dewar	* Knotenstrahlen der I. und II. Gruppe,
* 4456	„ „ „	
4351·2	„ „ „	
4350	„ „ „	
4165	„ „ „	
4057·3	„ „ „	
** 3896	„ „ „	** Knotenstrahlen der II. und III. Gruppe,
** 3894	„ „ „	
** 3892	Hartley und Adeney	
3334	Liveing und Dewar,	
* 3330	„ „ „	* Mittlerer Werth 3329·5—Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe,
** 3329·1	Hartley und Adeney	
3327	Liveing und Dewar.	

Dieselbe ist eine Partialgruppe, welche dem primären Elemente „c“ in demjenigen Zustande gehört, in welchem es im Oxygen $O = H'.b_4\,(b_4\,c_5)_5$ vorkommt. Siehe meine bisherigen Mittheilungen „Über die merkwürdigen Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspectren des Wasserstoffes und Sauerstoffes etc.“

Die Gruppe der Kohlenstoffstrahlen: ... 5379, 5150·5, 5144, 5133, 4266 .... ist eine andere Partialgruppe des nämlichen Elementes „c“, welches in demselben chemischen Zustande im Kohlenstoffe enthalten ist. Die entsprechende Partialgruppe des Oxygens, welche dem genannten Elemente „c“ innerhalb des Oxygens angehört, ist:

6146	H. C. Vogel,
5205·4	Schuster,
5190	„ , Plücker, Huggins,
5175·4	„
5159·3	„
5144	Plücker,
4953	Huggins,
4942·2	Schuster,
4940·2	„
4923·7	„
4907	Huggins,
4892	Huggins,
4890	Schuster,
4884	Plücker,
4871	Schuster,
4866	Plücker,
4864	Schuster,
4863	H. C. Vogel,

4860·2 Schuster,
4856·2 „
4853 Huggins,
4848 Plücker,
4754 Plücker,
4750·1 Schuster,
4711 Plücker, 4712 Salet,
*(4709 Schuster,)
4705 Schuster und Huggins,
4699 Huggins, (4698·5 Schuster's),
*(4695·5 Schuster,)
4690 Plücker,
4677 Huggins,
4675·4 Schuster,
4660·7 „
4649·3 „
4640·6 „
4639 Plücker,
4600 Plücker,
4595·1 Schuster,
4588 Huggins,
4475 Salet,
4469·2 Schuster,
4465 Schuster,
*(4455 Salet) etc.

Die ganze Gruppe ist charakterisirt durch die Eigenschaft, dass ihre Wellenlängen, mit $\frac{3}{5}$ multiplicirt, in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, O, O′, O″, *c*), mit $\frac{5}{8}$ dagegen multiplicirt, in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, O, O′, O″) des Wasserspectrums übergehen.

Die erstere Gruppe (H_2O, O, O′, O″, *c*) wird von dem primären Stoffe „*c*“ in demjenigen chemischen Zustande erzeugt, in welchem er sich als Bestandtheil von O″, mit diesem in O′, mit dem letzteren im Oxygen und mit diesem im Wasserdampfe befindet. Die zweite Gruppe (H_2O, O, O′, O″) umfasst die erstere als eine ihrer Partialgruppen und besteht aus allen Strahlen, welche der Stoff O″, innerhalb des Stoffes O′ im Oxygen

---

* Empirische Knotenstrahlen des Oxygens.

und mit diesem im Wasserdampfe enthalten, aussendet. Wenn ein Element wie „c“ in verschiedenen Substanzen (wie in O, C, Mg) in demselben chemischen Zustande, aber mit verschiedenen anderen Substanzen verbunden vorkommt, so werden die Intensitäten der Strahlen der zugehörigen Totalgruppe (c) auf verschiedene Art durch die Wirkung der letzteren geändert. Dies ist die Ursache, warum z. B. viele Strahlen von (c) im Oxygenspectrum gesehen werden, welche im Spectrum des Magnesiums oder der Kohle verschwinden, und umgekehrt, so dass es ohne mathematische Analyse fast unmöglich wird, diesen Stoff in verschiedenen Substanzen, selbst wenn er in ihnen in demselben Zustande vorkommt, zu erkennen und spectralanalytisch nachzuweisen.

Abgesehen von den erwähnten, äusserst wichtigen und charakteristischen Intensitätsänderungen gehören eigentlich sämmtliche Wellenlängen der Totalgruppe (c) als solche gleichzeitig dem Oxygen, dem Magnesium, der Kohle, überhaupt jeder Substanz an, in welcher „c“ in demselben Zustande enthalten ist.

In der neuesten Zeit ist es mir auch noch gelungen, den primären Stoff „c“ auch im Nitrogen, und zwar in demselben Zustande wie im Oxygen, in der Kohle und im Magnesium nachzuweisen.

Die III. Gruppe der Magnesiumstrahlen

(siehe Tafel III, IIIa, IIIb)

ist:

$\lambda =$	Scharfe Ränder von Banden $\lambda =$
** 3896 Liveing und Dewar	. . . . .
** 3894 „ „ „	. . . . .
** 3892 Hartley und Adeney,	. . . . .
. . . . .	3865 Liveing und Dewar,
. . . . .	3860 „ „ „
. . . . .	3858 „ „ „
. . . . .	3855 „ „ „
. . . . .	3855·5 Hartley und Adeney.

λ =		Scharfe Ränder von Banden λ =
3853	Liveing und Dewar,	. . . . .
3849·5	Hartley und Adeney,	. . . . .
. . . . .		3848 Liveing und Dewar,
3846	Liveing und Dewar,	. . . . .
. . . . .		3841 Liveing und Dewar,
3838	Liveing und Dewar,	. . . . .
3837·9	Hartley und Adeney,	. . . . .
3832	Liveing und Dewar,	. . . . .
3832·1	Hartley und Adeney,	. . . . .
3829	Liveing und Dewar,	. . . . .
3829·2	Hartley und Adeney,	. . . . .
. . . . .		3824 Liveing und Dewar,
. . . . .		3815 besser 3815·5! Liveing und Dewar,
. . . . .		3810 „ „ „
. . . . .		3806 „ „ „
. . . . .		3799 „ „ „
. . . . .		3790 „ „ „
. . . . .		3782 „ „ „
. . . . .		3777 „ „ „
. . . . .		3772 „ „ „
. . . . .		3765 „ „ „
. . . . .		3765·3 Hartley und Adeney,
. . . . .		3756 Liveing und Dewar,
. . . . .		3750? besser 3748·8! „ „ „
. . . . .		** 3730 „ „ „
. . . . .		3724 „ „ „
. . . . .		3720? besser 3719! „ „ „
, 3330	Liveing und Dewar,	Mittel: 3329·5 = Knotenstrahl
, 3329·1	Hartley und Adeney.	der II., III. und IV. Gruppe.

Diese Gruppe bildet einen Theil der grossen Gruppe (H, *b*) von Hydrogenstrahlen, welche dem primären Elemente „*b*“ in demjenigen chemischen Zustande angehören, in welchem es im Hydrogen H = ba_4 unter dem Einflusse des primären Elementes „*a*“ (des „Coroniums“) vorkommt.

Die Wellenlängen derselben werden nämlich durch den Factor $\frac{4}{5}$ auf entsprechende Wellenlängen der Gruppe (H_2O, H, *b*) des H_2O-Spectrums (siehe Tafel III), mittelst der Factoren $\frac{46}{41}$ und $\frac{70}{59}$ beziehlich auf Wellenlängen der Gruppen (O, O′, *b*) und (O, O′, O″, *b*) des Oxygens und mittelst der Factoren $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}$ und $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}$ auf zwei weitere homologe Wellenlängen der Gruppen (H_2O, O, O′, *b*) und (H_2O, O, O′, O″, *b*) des Wasserspectrums reducirt. (Siehe Tafel III a und III b.)

Die jetzt in Rede stehenden Magnesiumstrahlen befriedigen also durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum, welche hier fast allein massgebend sind, die in der Einleitung für die Strahlen der Gruppe (H, *b*) unter II angegebenen Kriterien und liefern, einmal als Strahlen der letzteren Gruppe erkannt und nachgewiesen — durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Oxygen, welche nur zum kleinsten Theile mit als Nebenkriterien benützt werden können, eine Menge von neuen, für gewöhnlich äusserst schwachen Oxygenstrahlen. Siehe diesbezüglich die zweiten Colonnen der Tafeln III a und III b.

Die oben und in den Tafeln III, III a und III b durch Sternchen (**, **) hervorgehobenen Wellenlängen sind innerhalb der Beobachtungsfehler gemeinschaftliche Wellenlängen der III. und der II., beziehlich der II., III. und IV. Gruppe.

Die zu ihnen gehörigen Strahlen sind also nach der von mir eingeführten Benennungsweise empirische Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der betreffenden Gruppen. (Siehe die Einleitung.)

Die IV. Gruppe der Magnesiumstrahlen

(Tafel IV, IV a und IV b)

besteht aus folgenden Strahlen:

λ = 3336·3 Hartley und Adeney,
3331·8 „ „ „
*** { 3330 Liveing und Dewar, } Mittelwerth 3329·5 = Knotenstrahl
{ 3329·1 Hartley und Adeney, } der II., III. und IV. Gruppe.

$\lambda =$ 3278? Cornu,[1]
3139·3 Hartley und Adeney,
3134·3 „ „ „
3107·0 „ „ „
3097 Liveing und Dewar,
3096·2 Hartley und Adeney,
3092 Liveing und Dewar,
3091·9 Hartley und Adeney,
3090 Liveing und Dewar,
3089·9 Hartley und Adeney,
3071·6 Hartley und Adeney,
3046·0 „ „ „
2942 Liveing und Dewar,
2938·5 „ „ „
2935·5 „ „ „
2928·1 Hartley und Adeney,
2926·7 Cornu,
2913·8 Hartley und Adeney,
2884·3 „ „ „
2852 Liveing und Dewar,
2851·2 Hartley und Adeney,
2850·3 Cornu,
2847·9 Hartley und Adeney,
2845·9 „ „ „
2815·3 „ „ „
2810·0 „ „ „
2801·6 „ „ „
2801·3 Cornu,
2797 Liveing und Dewar,
2795 „ „ „
2790 „ „ „
2782·2 „ „ „
2780·7 „ „ „
2779·5 „ „ „
2778·2 „ „ „
2777 „ „ „
2775·5 Hartley und Adeney,
2767·5 Liveing und Dewar,
2764·5 „ „ „
2736 „ „ „
2734·3 Hartley und Adeney,
2732·5 Liveing und Dewar,
2731 „ „ „

[1] Die Zugehörigkeit des Cornu'schen Strahles: 3278 zum Magnesium wird von Liveing und Dewar bezweifelt.

$\lambda =$ 2698	Liveing	und	Dewar,
2695	„	„	„
2693·5	„	„	„
2672·5	„	„	„
2670	„	„	„
2668·5	„	„	„
2658·4	Hartley	und	Adeney,
2649	Liveing	und	Dewar,
2646	„	„	„
2633	„	„	„
2630	„	„	„
2605	„	„	„

Diese Gruppe bildet einen Theil der grossen Gruppe (H_2O, H, *b*) von Wellenlängen, welche dem primären Elemente „*b*“ des Hydrogens in dem chemischen Zustande, in welchem es im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes enthalten ist, gehört.

Die obigen Zahlen weichen nämlich fast unmerklich von den entsprechenden Wellenlängen des Wasserspectrums ab (siehe Tafel IV, erste und zweite Colonne).

Die Unterschiede rühren theils (und wahrscheinlich zumeist) von Beobachtungsfehlern her, theils sind sie die Folge von verschiedenen äusserst geringen, blos physikalischen Dichtigkeitsänderungen des chemisch condensirten Gases „*b*“ im Hydrogen innerhalb des H_2O-Dampfes einerseits und im Magnesium andererseits.

Dass aber diese auch dem Wasserspectrum angehörigen Strahlen des Magnesiums in der That der Gruppe (H_2O, H, *b*) angehören, geht daraus hervor, dass jede der zugehörigen Wellenlängen λ durch Multiplication mit $\frac{5}{4}$ in eine homologe Wellenlänge $\frac{5}{4}\lambda = \lambda''$ der Gruppe (H, *b*) verwandelt wird, die als solche mit Hilfe der in der Einleitung unter II angegebenen Kriterien unzweifelhaft erkannt werden kann, wenn dort λ'' für λ genommen wird. Vergleiche die Tafeln IV, IV a und IV b und beachte dabei, dass die zwei letzteren Tafeln die Fortsetzung der Tafel IV bilden, indem die ersten Colonnen derselben mit der dritten Colonne der Tafel IV identisch sind.

Die obige Discussion führt somit zu dem nachstehenden wichtigen Theorema, als zu ihrem Hauptergebnisse.

Theorem.

„Das Magnesium ist eine zusammengesetzte Substanz, welche bei den uns bis jetzt bekannten chemischen Processen die Rolle eines secundären Elementes oder Radicals spielt. Dasselbe enthält auf Grund der mathematischen Analyse der Magnesiumstrahlen:

I. Das „Helium“ ohne Condensation oder Dilatation, welches innerhalb des Magnesiums blos die Strahlengruppe I mit merklicher Stärke ausstrahlt, während alle übrigen Strahlen desselben, darunter auch D_3, durch den Einfluss der übrigen Bestandtheile bis zum Verschwinden abgeschwächt werden;

II. den primären Stoff „*c*“ in demselben Zustande, in welchem er im Oxygen und im Kohlenstoffe vorkommt; derselbe emittirt innerhalb des Magnesiums blos die Strahlengruppe II;

III. den primären Stoff „*b*“ in dem Zustande, in welchem er auch im freien Hydrogen vorkommt, und welchem innerhalb des Magnesiums die Strahlen der Gruppe III ihr Dasein verdanken; endlich

IV. denselben primären Stoff „*b*“ aber in dem chemisch mehr condensirten Zustande, in welchem er sich im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes befindet und unter dem Einflusse der übrigen Bestandtheile die Partialgruppe IV mit mehr oder weniger merklicher Intensität ausstrahlt.“

Ausser diesem Hauptresultate liefert uns die Discussion der Magnesiumstrahlen auch noch eine Menge von äusserst schwachen, zur Zeit noch unbekannten Hydrogen- und Oxygenstrahlen, welche den Strahlen der I., III. und IV. Gruppe harmonisch entsprechen. So sind α) die Strahlen der zweiten Colonne der Tafel I, die Mg-Strahlen der ersten Colonne der Tafel III und die Strahlen der dritten Colonne der Tafel IV Hydrogenstrahlen; β) die Strahlen der zweiten Colonnen der Tafeln Ia, IIIa und IVa, sowie β') jene der zweiten Colonnen der Tafeln Ib, IIIb und IVb Oxygenstrahlen, welche sämmtlich verschiedenen Condensationsformen des primären

Elementes „b^{α}“ gehören. Die unter α) angeführten gehören dem Elemente „b^{α}“ innerhalb des freien Hydrogens, die unter β) und β') demselben primären Elemente, jedoch beziehungsweise in den chemischen Zuständen „O, O′, b^{α}“ und O, O′, O″, b^{α}“ an.

Die hier in Rede stehenden Hydrogen- und Oxygenstrahlen sind unter gewöhnlichen Umständen meist von unmerklicher Intensität und können nur unter besondern Bedingungen dem Hydrogen, beziehlich dem Oxygen in merklicher Intensität entlockt werden; sie sind aber nichtsdestoweniger ebenso sicher vorhanden und eventuell erzeugbar, wie die bisher wirklich beobachteten Strahlen der genannten secundären Elemente.

TAFELN
zur
mathematischen Spectralanalyse des Magnesiums.

I. Gruppe der Magnesiumstrahlen.

Tafel I.

Magnesium $\lambda =$	Hydrogen $= (H, b)\frac{2}{3}\lambda = \lambda' =$	Wasserdampf $= (H_2O, H, b)\frac{4}{5}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
5710	3806·7[1]	3045·4	$\frac{H'}{2} = 3045$ (Hugg.: 3046)[2]
5529	3686·0	2948·8	2848·5
5527	3684·7[1]	2947·8	2947·5
b_1.. 5183	3455·3[1]	2764·2	2764·0
b_2.. 5172	3448·0[1]	2758·4	$\frac{H'}{2} = 2758·9$ / 2758·6
* 4481	2987·3[1]	2389·8	$\frac{H'}{2} = 2389·9$ / 2390·6
* 4456	2970·7[1]	2376·6	2376·6

* Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der I. und II. Gruppe. Siehe auch Tafel II.

[1] G. D. Liveing: 3806·8, 3684·2, 3455·4, 3447·5, 2987·2, 2970·7 in der Oxyhydrogenflamme.

[2] $\frac{H'}{2}$ = eine der Wellenlängen des Wasserspectrums, welche die Hälfte der homologen Wellenlängen des zweiten oder zusammengesetzten Linienspectrums des modificirten Wasserstoffes H' sind.

3046 ist eine der Wellenlängen des Spectrums Nr. 2 der Oxyhydrogenflamme von Huggins. (Siehe Proc. Roy. Soc. of London. Vol. 31, S. 576.)

Tafel Ia.

Hydrogen $(H, b)\ \lambda' =$	Oxygen $(O, O', b)\ \frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf $(H_2O, O, O', b)\ \frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3806·7	4270·9 neu	3069·7	3070·0
3686·0	4135·3[1]	2972·4	2972·2
3684·7	4134 neu	2971·3	2971·1
3455·3	3876·7 neu	2786·4	2786·5
3448·0	3868·5 neu	2780·5	2780·7
2987·3	3351·6 neu	2409·0	2409·0
2970·7	3333·0 neu[2]	2395·6	2396·2

[1] Plücker: 4136.
[2] G. D. Liveing: 3332·5 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel Ib.

Hydrogen $(H, b)\ \lambda' =$	Oxygen $(O, O', O'', b)\ \frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf $(H_2O, O, O', O'', b)\ \frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3806·7	4516·4 neu	2963·9	$\frac{H'}{2} = 2963·7$
3686·0	4373·2 neu	2869·9	2969·5
3684·7	4371·7[1]	2868·9	2869·2
3455·3	4099·5 neu	2690·3	2690·4
3448·0	4090·8 neu	2684·6	2684·7
2987·3	3544·2 neu	2325·9	$\frac{H'}{2} = 2326·1$
2970·7	3524·5 neu[2]	2312·9	$\frac{H'}{2} = 2313·4$

[1] H. C. Vogel: 4372.
[2] G. D. Liveing: 3524·1 in der Oxyhydrogenflamme.

II. Gruppe der Magnesiumstrahlen.

Tafel II a.

Magnesium $\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, O, O', O'', c) $\frac{8}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar	
b_4 . 5167	3100·2	3100·6	
4808	2884·8	2884·6	
4705	2823·0	2823·0	
4703	2821·8	2821·8	
4587	2752·2	$\frac{H'}{2} = 2752·2$; Liv. 2753	
4586	2751·6	2750·9	
4570	2742·0	2742·6	
* 4481	2688·6	2688·7	
* 4456	2673·6	2673·2	
4351·2	2610·7	2611·0	
4350	2610·0	2609·7	
4165	2499·0	2499·6	
4057·3	2434·4	$\frac{H'}{2} = 2434·4$; Liv. 2433·9	
** 3896	2337·6	2337·5	
** 3894	2336·4	$\frac{H'}{2} = 2336·2$	
** 3892	2335·2	$\frac{H'}{2} = 2335·4$	
** 3730	2238·0	$\frac{H'}{2} = 2238·3$	
3334	2000·4	—	Siehe Tafel II b
, 3330	1998·0	—	„ „ „
, 3329·1	1997·5	—	„ „ „
3327	1996·2	—	„ „ „

* Knotenstrahlen der II. und I. Gruppe.

** Knotenstrahlen der II. und III. Gruppe.

, Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen Wellenlänge $\frac{3330 + 3329·1}{2} = 3329·5$.

Tafel II b.

Magnesium	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″) $\frac{5}{8}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar	
b_4 . . 5167	3229·4	3229·5	
4808	3005·0	3005·0	
4705	2940·6	2940·6	
4703	2938·4	2938·5	
4587	2866·8	$\frac{H'}{2} = 2966·6$	
4586	2866·2	2866·0	
4570	2856·2	$\frac{H'}{2} = 2855·9$	Liveing: 2855·4
* 4481	2800·6	$\frac{H'}{2} = 2801·2$	Liveing: 2799·7
* 4456	2785·0	2784·7	
4351·2	2719·4	2719·7	
4350	2718·7	2718·4	
4165	2603·1	2603·2	
4057·3	2535·8	$\frac{H'}{2} = 2535·9$	Liveing: 2536·5
** 3896	2435·0	$\frac{H'}{2} = 2434·4$	Liveing: 2435·8
** 3894	2433·7	2433·9	
** 3892	2432·5	$\frac{H'}{2} = 2433·1$	Liveing: 2433·3
** 3730	2331·2	2331·1	
3334	2083·7	$\frac{H'}{2} = 2083·4$	
*** 3330	2081·2	$\frac{H'}{2} = 2081·5$	
*** 3329·1	2080·7	$\frac{H'}{2} = 2080·7$	
3327	2079·4	$\frac{H'}{2} = 2079·3$	

* Knotenstrahlen der II. und I. Gruppe.

** Knotenstrahlen der II. und III. Gruppe.

*** Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen Wellenlänge $\frac{3330 + 3329·1}{2} = 3329·5$.

III. Gruppe der Magnesiumstrahlen.

Tafel III.

Magnesium = (H, *b*)		Wasserdampf = (H_2O, H, *b*) $\frac{4}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
$\lambda =$	Scharfe Ränder von Banden $\lambda =$		
** 3896		3116·8	3116·6
** 3894		3115·2	3114·3
** 3892[1]		3113·6	3112·8
	3865	3092·0	3092·0
	3860	3088·0	3087·9
	3858	3086·4	3086·7
	3855	3084·0	3084·6
3853		3082·4	3082·6
3849·5		3079·6	3079·3
	3848	3078·4	3078·4
3846[1]		3076·8	3076·8
	3841[1]	3072·8	3072·6
3838		3070·4	3070·0
3832		3065·4	3065·5
3829		3063·2	3063·3
	3824	3059·2	$\frac{H'}{2}$ = 3059·2
	3815·5 (besser als 3815!)	3052·4	3052·7
	3810[1]	3048·0	3048·3

** Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der III. und IV. Gruppe.

[1] G. D. Liveing: 3891·9, 3845·7, 3840·8, 3810·5 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel III (Fortsetzung und Schluss).

Magnesium = (H, *b*) Scharfe Ränder von Banden		Wasserdampf = (H_2O, H, *b*) $\frac{4}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
$\lambda =$	$\lambda =$		
	3806[1]	3044·8 neu	$\frac{H'}{2} = 3045{\cdot}0$
	3799[1]	3039·2	$\frac{H'}{2} = 3039{\cdot}2$; Liv.: 3039·9
	3790	3032·0 neu	$\frac{H'}{2} = 3031{\cdot}4$
	3782	3025·6	3025·2
	3777	3021·6	3021·4
	3772	3017·6	Hugg.: 3017
	3765	3012·0	3012·9
	3756	3004·8	3005·0
	3748·8 besser als 3750!	2999·0	2998·7
	** 3730	2984·0	2983·8
	3724	2979·2	2979·4
	3719[1] besser als 3720!	2975·2	2975·1
, 3330		2664·0	2663·9
, 3329·1		2663·3	

** Knotenstrahlen der III. und II. Gruppe.

, Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen mittleren Wellenlänge $\frac{3330 + 3329{\cdot}1}{2} = 3329{\cdot}5$.

[1] G. D. Liveing: 3806·8, 3799·8, 3719·2 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel IIIa.

Magnesium $= (H, \delta)\ \lambda =$	Oxygen $= (O, O', \delta)$ $\frac{46}{41}\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', \delta)$ $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
Scharfe Ränder von Banden			
**3896	4371·1 neu	3141·7	3141·5
**3894	4368·9[1]	3140·1	3140·3
**3892	4366·6[2]	3138·5	3138·7
3865	4336·3[3]	3116·7	3116·6
3860	4330·7 neu	3112·7	3112·8
3858	4328·5 neu	3111·1	3111·5
3855	4325·1 neu	3108·6	3108·8
3853	4322·9 neu	3107·1	3107·0
3849·5	4319·0[4]	3104·2 neu	—
3848	4317·3[5]	3103·0	3102·7
3846	4315·1 neu	3101·5	3101·6
3841	4309·4 neu	3097·4	$\frac{H'}{2} = 3098·1$
3838	4306·0 neu	3094·9	3094·8
3832	4299·3 neu	3090·1	3089·8 Hugg.: 3090
3829	4295·9 neu	3087·7	3087·9
3824	4290·3 neu	3083·6	3083·5
3815·5	4280·7 neu	3076·8	3076·6
3810	4274·6 neu	3072·4	3072·6

** Knotenstrahlen der III. und IV. Gruppe.

[1] Salet: 4368.

[2] Plücker: 4367,
Schuster: 4366.

[3] Schuster: 4336·6.

[4] Schuster: 4319·0.

[5] Plücker: 4317.
Schuster: 4316·5.

Tafel III a (Fortsetzung und Schluss).

Magnesium $= (H, \delta)\,\lambda =$	Oxygen $= (O, O', \delta)\ \frac{46}{41}\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', \delta)\ \frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
Scharfe Ränder von Banden			
3806	4270·1 neu	3069·1	3068·8
3799	4262·3 neu	3063·5	3063·3
3790	4252·2 neu	3056·3	3055·9
3782	4243·2 neu	3049·8 neu	—
3777	4237·6 neu	3045·8	Hugg.: 3046 [2]
3772	4232·0 neu	3041·7	3042·1
3765	4224·1 neu	3036·1	3033·4
3756	4214·0 neu	3028·8	Hugg.: 3029 [2]
3748·8 besser als 3750!	4206·0 neu	3023·0	3023·4
	4207·3	3024·0	$\frac{H'}{2} = 3023·6$
** 3730	4184·9 [1]	3007·9	3008·2
3724	4178·1 neu	3003·0	$\frac{H'}{2} = 3003·2$
3719 besser als 3720!	4172·5 neu	2999·0	2998·7
	4173·6	2999·8	Hugg.: 2999 [2]
** 3330	3736·1 neu	2685·3	2685·4
** 3329·1	3735·1 „	2684·6	2684·7

** Knotenstrahlen der III. und II. Gruppe.

** Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen mittleren Wellenlänge $3329·5 = \frac{3330 + 3329·1}{2}$.

[1] Salet: 4184.

[2] Vergleiche Tafel I bezüglich 3046.

Tafel IIIb.

Magnesium $= (H, \delta)\,\lambda =$	Oxygen $= (O, O', O'', \delta)$ $\frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', \delta)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
Scharfe Ränder von Banden			
**3896	4622·4 neu	3033·4	3033·1
**3894	4620·0 neu	3031·9	3031·4
**3892	4617·6 neu	3030·3	3030·3
3865	4685·6 neu	3009·3	3008·8
3860	4579·6 neu	3005·4	3005·6
3858	4577·3 neu	3003·8	$\frac{H'}{2} = 3003{\cdot}2$
3855	4573·7 neu	3001·5	3001·9
3853	4571·3 neu	2999·9	Hugg.: 2999[1]
3849·5	4567·2 neu	2997·2	2997·8
3848	4565·4 neu	2996·0	2996·6
3846	4563·0 neu	2994·5	2994·8
3841	4557·1 neu	2990·6	2990·5
3838	4553·5 neu	2988·2	2988·5
3832	4546·4 neu	2983·6	2983·8
3829	4542·9 neu	2981·3	$\frac{H'}{2} = 2981{\cdot}3$
3824	4536·9 neu	2977·3	2977·8
3815·5	4526·8 neu	2970·8	2970·7
3810	4520·3 neu	2966·4	2966·5

** Knotenstrahlen der III. und II. Gruppe.

[1] Spectrum Nr. 2 der Oxyhydrogenflamme. Vergleiche Tafel I und Tafel IIIa.

Tafel III b (Fortsetzung und Schluss).

Magnesium $= (H, b)\ \lambda =$	Oxygen $= (0, 0', 0'', b)$ $\frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2 0, 0, 0', 0'', b)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
Scharfe Ränder von Banden			
3806	4515·6 neu	2963·3	2962·9
3799	4507·3 neu	2957·9	2958·0
3790	4496·6 neu	2950·9	2950·7
3782	4487·1 neu	2944·6	2944·2
3777	4481·2 neu	2940·8	2940·6
3772	4475·2[1]	2936·8	2936·5
3765	4466·9[2]	2931·4	2931·0
3756	4456·3[3]	2924·4	2924·4
3748·8 besser als 3750!	4447·7 neu	2918·8	2918·5
	4449·1	2919·7	2919·8
**3730	4425·4 neu	2904·2	2903·7
3724	4418·3[4]	2899·5	2899·5
3719 besser als 3720	4412·3	2895·5	$\frac{H'}{2} = 2895·3$
	4413·5[5]	2896·3	2896·1
*** 3330	3950·8 neu	2592·7	2592·8
*** 3329·1	3949·7	2592·0	2591·3

** Knotenstrahl der III. und II. Gruppe.

*** Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen mittleren Wellenlänge $\frac{3330 + 3329·1}{2} = 3329·5$.

[1] Salet: 4475.

[2] Huggins und Salet: 4467.

[3] Plücker: 4457.

[4] Plücker und Salet: 4418.

[5] Huggins und Plücker: 4414.

IV. Gruppe der Magnesiumstrahlen.

Tafel IV.

Magnesium $= (H_2O, H, b)\ \lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, H, b)$ beobachtet von Liveing u. Dewar	Hydrogen $= (H, b)$ $\frac{5}{4}\lambda = \lambda'' =$	
3336·3	3335·9	4170·4	
3331·8	3332·5	4164·7	
*** 3330 / 3329·1	3329·1	4162·5 / 4161·4	
3278 Cornu[1]	3278·3	**4097·5**[3]	
3139·3	3139·4	3924·1	
3134·3	3133·7	3917·9	
3107·0	3107·0	**3883·7**[3]	
3097 Liv. Dew. / **3096·2** Hart. Ad.	3096·3	3871·2 / **3870·2**	
3092 Liv. Dew. / 3091·9 Hart. Ad.	**3092·0**	**3865** / 3864·9	
3090 Liv. Dew. / **3089·9** Hart. Ad.	3089·8	3862·5 / **3862·4**[3]	3862 H. W. Vogel
3071·6	3071·5	3839·5	
3046·0[2]	$\frac{H'}{2} = 3046·5$	**3807·5**[3]	
2942	2941·2 neblig	**3677·5**	3677·5 „α Aquilae“
2938·5	2938·5	3673·1	3672·5 „Arcturus“
2935·5	2935·2	**3669·3**[3]	

*** Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen mittleren Wellenlänge $3329·5 = \frac{3330 + 3329·1}{2}$.

[1] Die Zugehörigkeit der Cornu'schen Mg.-Linie $\lambda = 3278$ zum Magnesium wird von Liveing und Dewar (wegen der eigenthümlichen Intensitätsänderungen des zugehörigen Strahles unter verschiedenen Umständen) bezweifelt. (Siehe Chem. News 1881, Vol. 43: „On the spectrum of Magnesium under various circumstances.“)

[2] Vergleiche den Strahl 3046·0 als H_2O-Strahl in den Tafeln I und III a.

[3] G. D. Liveing: 4098·1, 3883·6, 3862·2, 3806·8, 3669·9, 3659·1, 3605·1, 3564·2, 3559·3, 3557·8, 3519·1, 3502·1, 3495·8, 3493·3, 3488·0, 3475·5, 3474·1, 3471·9 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel IV (Fortsetzung).

Magnesium $= (H_2O, H, b)\,\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, H, b)$, beobachtet von Liveing u. Dewar	Hydrogen $= (H, b)$ $\frac{5}{4}\lambda = \lambda'' =$	
2928·1	$\frac{H'}{2} = 2928{\cdot}3$; Liv. Dew. 2927·6	3660·1	
2926·7	2927·1; 2926·3	**3658·4**[1]	
2913·8	2913·5	3642·2	
2884·3	2884·2	**3605·4**[1]	
2852	2852·2	3565	
2851·2	$\frac{H'}{2} = 2851{\cdot}1$	**3564·0**[1]	
2850·3	2850·2	3562·9	
2847·9	2847·4	**3559·9**[1]	
2845·9	2845·4	**3557·4**[1]	
2815·3	2814·9	**3519·1**[1]	
2810·0	$\frac{H'}{2} = 2809{\cdot}5$	3512·5	
2801·6 Hart. **2801·3** Cornu	$\frac{H'}{2} = \mathbf{2801{\cdot}3}$	**3502·0**[1]; **3501·6**	
2797	2796·8	**3496·2**[1]	
2795	2795·5	**3493·7**[1]	
2790	2789·7	**3487·5**[1]	3487 „Arcturus“
2782·2	$\frac{H'}{2} = 2781{\cdot}8$	3477·7	
2780·7	2780·7	**3475·9**[1]	3475 „Arcturus“
2779·5	2779·1	**3474·4**[1]	
2778·2	2778·4	3472·7	
2777	2777·3	**3471·2**[1]	

[1] G. D. Liveing: 4098·1, 3883·6, 3862·2, 3806·8, 3669·9, 3659·1, 3605·0, 3564·2, 3559·3, 3557·8, 3519·0, 3502·1, 3495·8, 3493·3, 3488·0, 3475·5, 3474·1, 3471·9 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel IV (Fortsetzung und Schluss).

Magnesium $= (H_2O, H, b)$ $\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, H, b)$, beobachtet von Liveing u. Dewar	Hydrogen $= (H_\gamma b)$ $\frac{5}{4}\lambda = \lambda'' =$	
2775·5	$\frac{H'}{2} = \begin{cases} 2776·1 \\ 2775·7 \end{cases}$	**3469·4**[2]	
2767·5	2767·3	**3459·4**[2]	
2764·5	2764·0	**3455·6**[2]	
2736	2735·5	3420·0	
2734·3	2734·4	**3417·9**[2]	
2732·5	2732·9	3415·6[2]	
2731	2730·5	3413·8	
2698	2697·8	3372·5	
2695	2695·3	**3368·8**[2]	
2693·5	2693·7	3366·9	
2672·5	2673·2	3340·6	
2670[1]	2671	**3337·5**[2]	
2668·5	2668·2	**3335·6**[2]	
2658·4	$\frac{H'}{2} =$ 2658·6	**3323·0**[2]	
2649	2648·2	**3311·2**	
2646	2645·6	**3307·5**[2]	
2633	2633·3	**3291·2**[2]	
2630	$\frac{H'}{2} =$ 2630·5	**3287·5**[2]	
2605	2605·3	**3256·2**[2]	

[1] Vergleiche Tafel IVa am Schlusse.

[2] G. D. Liveing: 3469·6, 3459·5, 3455·4, 3418·3, 3415·4, 3368·8, 3337·2, 3335·9, 3323·0, 3311·4, 3307·5, 3290·7, 3286·9, 3256·3 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel IV b.

Hydrogen $= (H, b), \lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', b)$ $\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', b)$ $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
4170·4	4679·0 neu	3363·0	3362·2
4164·7	4672·6[1]	3358·4 neu	—(3359·7)
4162·5	4670·1	3356·7	3355·9
4161·4	4668·9 neu	3355·8	
4097·5	4597·2 neu	3304·2	3304·2
3924·1	4402·6 neu	3164·4	3163·9
3917·9	4395·7[2]	3159·4	3160·3
3883·7	4357·3 neu	3131·8	3132·6
3871·2	4343·3 neu	3121·7	3122·2
3870·2	4342·2 neu	3121·0	3121·3
3865	**4336·8**[3]	**3116·7**	3116·6
3864·9	4336·2	3116·6	
3862·5	4333·5	3114·7	**3114·3**
3862·4	**4333·4**[4]	**3114·6**	
3839·5	4307·7 neu	3096·2	3096·3
3807·5	4271·8 neu	3070·4	3070·0
3677·5	4125·9[5]	2965·5	2965·5
3673·1	4121·0 neu	2962·0	2962·1
3669·3	4116·7[6]	2958·9	2958·9
3660·1	4106·4 neu	2951·5	2951·7

[1] Schuster: 4673·1.
[2] Schuster: 4395·6.
[3] Schuster: 4336·6.
[4] Salet: 4333.
Plücker: 4334.
[5] Plücker: 4126.
[6] Plücker: 4117.

Tafel IV a (Fortsetzung).

Hydrogen $= (H, \delta), \lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', \delta)$ $\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', \delta)$ $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3658·4	4104·5[1]	2950·1	2950·1
3642·2	4086·4[2]	2937·1	2937·2
3605·4	4045·1 neu	2907·4	2907·3
3565	3999·7 neu	2874·8	2875·0
3564·0	3998·6 neu	2874·0	2874·4
3562·9	3997·4[3] neu	2873·1 neu	Hugg.: 2872·5
3559·9	3994·0 neu	2870·7	2871·2
3557·4	3991·2 neu	2868·7	2868·3
3519·1	3948·2 neu	2837·8 neu	$\frac{H'}{2}$ = 2837·7
3512·5	3940·8 neu	2832·5	2832·3[4]
3502·0	3929·7 neu	2824·5	2824·8
3501·6	3928·6 neu	2823·7	2824·0
3496·2	3922·6 neu	2819·4	2819·3
3493·7	3919·8 neu	2817·4	2817·1
3487·5	3912·8 neu	2812·4	2812·4
3477·7	3901·8 neu	2804·4	2804·2
3475·9	3899·8 neu	2803·0	2802·8
3474·4	3898·1 neu	2801·8 neu	$\frac{H'}{2}$ = 2801·2
3472·7	3896·2 neu	2800·4 neu	—
3471·2	3894·5 neu	2799·2	2799·7

[1] Plücker: 4104.
[2] Plücker: 4086.
[3] G. D. Liveing: 3997·3 in der Oxyhydrogenflamme.
[4] Mitte einer Doppellinie.

Tafel IV a (Schluss).

Hydrogen $= (H, \delta)\,\lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', \delta)\ \frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', \delta)\ \frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3469·4	**3892·5**[1] neu	2797·4	2797·6
3459·4	3881·3 neu	2789·7	2789·7 2789·2
3455·6	3877·0 neu	2786·6	2786·5
3420·0	3837·1 neu	2757·9	$\frac{H'}{2} = 2757·2$
3417·9	3834·7 neu	2756·2	—(2757·0)
3415·6	**3832·1**[1] neu	2754·3	2754·6
3413·8	3830·1 neu	2752·9	2753·0
3372·5	3783·8 neu	2719·6	2719·7
3368·8	**3779·6**[1] neu	2716·6	2717·2
3366·9	3777·5 neu	2715·1	2715·6
3340·6	3748·0 neu	2693·9	2693·7
3337·5	**3744·5**[1] neu	2691·9	2691·5
3335·6	3742·4 neu	2689·4	2690·4
3323·0	3728·2 neu	2679·4	2678·9
3311·2	3715·0 neu	**2670·2**[2]	2671·0
3307·5	**3710·8**[1] neu	2667·1	$\frac{H'}{2} = 2667·9$
3291·2	3692·6 neu	2654·1	2654·4
3287·5	3688·4 neu	2651·1	2651·3
3256·2	**3653·3**[1] neu	2625·8	2625·7

[1] G. D. Liveing: 3891·9, 3832·6, 3779·0, **3744·2**, 3710·3, 3653·0 in der Oxyhydrogenflamme.

[2] Vergleiche Tafel IV, erste und zweite Colonne.

Tafel IV b.

Hydrogen $= (H, b), \lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', O'', b)$ $\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', b)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
4170·4	4947·9 neu	3247·0 neu	—
4164·7	4941·2[1]	3242·7	3242·3
4162·5	4938·5 neu	3240·9	3240·6
4161·4	4937·2 neu	3240·0	
4097·5	4861·4[2]	3190·3 neu	—
3924·1	4655·7 neu	3055·3 neu	$\frac{H'}{2} = 3056·0$
3917·9	4648·3[3]	3050·4	Hugg.: 3051
3883·7	4607·8[4]	3023·9	3023·4
3871·2	4592·9[5]	3014·1	3013·6[9]
3870·2	4591·8 neu	3013·4	
3865	4585·6 neu	3009·3	3008·8
3864·9	4585·5 neu	3009·2	
3862·5	4582·6[6]	3007·3 neu	—(3008·2)
3862·4	4582·5	3007·2 neu	
3839·5	4555·3 neu	2989·4	2989·4
3807·5	4517·4 neu	2964·5	2964·5
3677·5	4363·1[7]	2863·2	2863·3
3673·1	4357·9 neu	2859·9	2860·3
3669·3	4353·4[8]	2857·0	2857·6
3660·1	4342·5 neu	2849·8	2849·9

[1] Plücker und Salet: 4941.
[2] Plücker: 4862.
[3] Schuster: 4648.
[4] Schuster: 4608.
[5] Plücker: 4593.
[6] H. C. Vogel: 4583.
[7] Huggius: 4364.
[8] Schuster: 4353·5.
[9] Mitte einer Doppellinie.

Tafel IVb (Fortsetzung).

Hydrogen $= (H, \delta), \lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', O'', \delta)$ $\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', \delta)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf Beobachtet von Liveing u. Dewar
3658·4	4340·5 neu	2848·5	2848·8
3642·2	4321·2 neu	2835·8	2835·8
3605·4	4277·6 neu	2807·2	2806·7
3565	4229·7 neu	2775·7	2776·1
3564·0	4228·5 neu	2774·9	2774·8
3562·9	4227·2 neu	2774·1	2773·8
3559·9	4223·6 neu	2771·7	2772·2
3557·4	4220·6 neu	2769·8	2770·0
3519·1	4175·2 neu	2740·0	2740·3
3512·5	4167·4 neu	2734·8	2734·4
3502·0	4154·9[1]	2726·6	$\frac{H'}{2} = 2726·9$
3501·6	4154·4 neu	2726·3	2726·1
3496·2	4148[2]	2722·1	2721·6
3493·7	4145·1 neu	2720·2	2719·7
3487·5	4137·7 neu	2715·4	2715·6
3477·7	4126·1[3]	2707·7	2707·2
3475·9	4123·9	2706·3	2706·2
3474·4	4122·2[4]	2705·2	2705·2
3472·7	4120·1 neu	2703·8	2704·3
3471·2	4118·4 neu	2702·7 neu	$\frac{H'}{2} = 2703·1$

[1] Salet: 4155.
[2] Plücker: 4147,
Huggins: 4149.
[3] Plücker: 4126.
[4] Salet: 4123.

Tafel IV b (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen $= (H, \delta), \lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', O'', \delta)$ $\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', \delta)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3469·4	4116·2[1]	2701·2	2701·5
3459·4	4104·4[2]	2693·5	2693·7 2693·2
3455·6	4099·9	2690·5	2690·4
3420·0	4057·6 neu	2662·8 neu	—
3417·9	4055·1 neu	2661·1	2660·8
3415·6	4052·4 neu	2659·4	2659·6
3413·8	4050·3 neu	2658·0	2657·4
3372·5	4001·3 neu	2625·8	2625·7
3368·8	3996·9[3] neu	2623·0	2623·3
3366·9	3994·6 neu	2621·4	2621·3
3340·6	3963·4 neu	2601·0	2600·9
3337·5	3959·7[3] neu	2598·6	2598·6
3335·6	3957·5 neu	2597·1	2596·4
3323·0	3942·5 neu	2587·3	2587·0
3311·2	3928·5 neu	2578·1	2578·3
3307·2	3924·1[3] neu	2575·2	2574·5
3291·2	3904·8 neu	2562·5	2562·6
3287·5	3900·4[3] neu	2559·6	2559·5
3256·2	3863·8[3] neu	2535·3	$\frac{H'}{2} = 2534·8$

[1] Huggins: 4117.

[2] Plücker: 4104.

[3] G. D. Liveing: 3997·3, 3959·7, 3923·5, 3900·2, 3863·8 in der Oxyhydrogenflamme.

II. Theil.

Mathematische Spectralanalyse des Kohlenstoffs.

Hiezu die Tafeln: I, I a, I b; II a, II b; III, III a, III b; IV a, IV b; V, V a, V b, V c.

Die Strahlen des elementaren Linienspectrums der Kohle lassen sich in fünf Gruppen theilen, welche ähnlich wie die Strahlen des Magnesiums durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum sowie zu den Spectren des Hydrogens und des Oxygens bestimmt und von einander unterschieden werden können.

Die I. Gruppe

(Tafeln I, I a, I b)

$\lambda = 6583{\cdot}0$ Ångström und Thalén,

* 6577·5 „ „ „ Knotenstrahl der I. und II. Gruppe,

5694·1 „ „ „

5660·9 „ „ „

5646·5 „ „ „

* 5638·6 „ „ „ } Knotenstrahlen der I. und II. Gruppe,

* 5150·5 „ „ „ }

geht durch Multiplication ihrer Wellenlängen λ mit $\frac{3}{5}$ in eine rhythmisch entsprechende Gruppe über, deren Wellenlängen $\lambda' = \frac{3}{5}\lambda$ (siehe Tafel I, 2. Colonne) den in der Einleitung unter II für Strahlen der Gruppe (H, *b*) angegebenen Kriterien genügen, wenn dort λ' für λ substituirt wird. Die Wellenlängen:

$\frac{4}{5}\lambda' = \frac{12}{25}\lambda$ (siehe Tafel I, 3. und 4. Colonne),

$\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda'$ (siehe Tafel I a, 3. und 4. Colonne) und

$\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda'$ (siehe Tafel I b, 3. und 4. Colonne)

sind nämlich Wellenlängen des Wasserspectrums; die Gruppe der Wellenlängen λ' ist daher eine Partialgruppe der Gruppe

(H, *b*), welche dem primären Stoffe „*b*“ in dem chemischen Zustande gehört, in welchem er im Hydrogen vorkommt. Die den λ' rhythmisch entsprechenden Wellenlängen:

$\frac{46}{41}\lambda'$ (Tafel I a, 2. Colonne) und

$\frac{70}{59}\lambda'$ (Tafel I b, 2 Colonne)

sind beziehlich Wellenlängen der Gruppen (O, O′, *b*) und (O, O′, O″, *b*) des Oxygenspectrums, welche den entsprechenden Condensationsformen des primären Elementes „*b*“ im Oxygen gehören. Die betreffenden Oxygenstrahlen, sowie die obigen Hydrogenstrahlen λ' (Tafel I, 2. Colonne) sind zumeist äusserst schwach und haben sich desshalb bisher der Beobachtung entzogen. Einige derselben wurden in der neuesten Zeit von Prof. G. D. Liveing in Cambridge in der Oxyhydrogenflamme gesehen. In einer solchen Flamme befinden sich nämlich neben dem durch Verbrennung des Hydrogens gebildeten Wasserdampfe wechselnde Mengen von glühend gewordenem Hydrogen und Oxygen, deren Strahlen sich mit jenen des Wasserdampfes mischen, und namentlich innerhalb des minder brechbaren Theiles des Wasserspectrums bereits in merklicher Weise auf die photographische Platte wirken. So finden sich in den Sectionen des Wasserspectrums von $\lambda = 3063{\cdot}3$ bis $3266{\cdot}3$ und von $3208{\cdot}1$ bis 40981, welche mir Herr Professor G. D. Liveing unter dem 20. August und 13. September 1887 gütigst mitgetheilt hat, unter andern auch die Strahlen $3832{\cdot}6$, $3810{\cdot}4$, $3467{\cdot}7$ und $4019{\cdot}5$, welche mit den berechneten Oxygenstrahlen $3833{\cdot}1$, $3810{\cdot}7$, $3467{\cdot}2$ der 2. Colonne der Tafel I a und dem Oxygenstrahle $4019{\cdot}5$ der 2. Colonne der Tafel I b identisch sein dürften; sowie die Strahlen $3946{\cdot}7$, $3383{\cdot}3$ und $3090{\cdot}6$, welche mit den berechneten Hydrogenstrahlen $3946{\cdot}5$, $3383{\cdot}2$ und $3090{\cdot}3$ der 2. Colonne der Tafel I innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler übereinstimmen, mithin bisher unbekannte Hydrogenstrahlen sein dürften. Die drei letzteren Strahlen sind noch besonders dadurch merkwürdig, dass sie zugleich auch wirkliche Strahlen des Wasserdampfes sind, wie sich bei der Discussion der folgenden Gruppe der Kohlenstoffstrahlen (Tafel II a, 2. Colonne) ergibt.

Die I. Gruppe der C-Strahlen gehört sonach einer besonderen chemischen Form des primären Stoffes „*b*“ an, welche durch ihre mathematische Beziehung zu der Condensationsform „H, *b*“ des im Hydrogen gebundenen Stoffes „*b*“ vollkommen bestimmt ist. Nach dem Fundamentaltheorem meiner bisherigen Mittheilungen (wenn demselben eine etwas allgemeinere Fassung gegeben wird) verhält sich nämlich das Volumen eines Gewichtsquantums des primären Stoffes „*b*“ in dem chemischen Zustande, welcher der I. Strahlengruppe des Kohlenstoffs entspricht, zu dem Volumen, welche dasselbe Gewichtsquantum des Elementes „*b*“ im freien Hydrogen erfüllt, wie die entsprechenden Wellenlängen der zugehörigen Strahlengruppen, also wie 5 : 3.

Setzt man die chemische Dichte des Stoffes „*b*“ im freien Hydrogen = 1, so ist die chemische Dichte der Form von „*b*“, welche der I. Strahlengruppe des Kohlenstoffes entspricht, $= \frac{5}{3}$.

Endlich ist noch zu bemerken, dass die durch Sternchen (*) ausgezeichneten Strahlen auch der folgenden Gruppe angehören (vergleiche diese), mithin empirische Knoten — oder Verzweigungsstrahlen der beiden ersten Gruppen sind.

Die II. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen

(siehe Tafel II a und II b)

$\lambda =$ *	6577·5	Ångström und Thalén	Knotenstrahlen der II. und I. Gruppe,
*	5638·6	„ „ „	
	5379·0	„ „ „	
*	5150·5	„ „ „	Knotenstrahl der II. und I. Gruppe,
	5144·2	„ „ „	
	5133·0	„ „ „	
	4266·0	„ „ „	
**	3919	Liveing und Dewar,	Knotenstrahl der II. und III. Gruppe

erfüllt die in der Einleitung unter III angeführten, für die Wellenlängen λ des primären Elementes „*c*“ in demjenigen Zustande, in welchem es im Oxygen vorkommt, charakteristischen Bedingungen; indem für jede Wellenlänge λ dieser Gruppe $\frac{3}{5}\lambda$ und $\frac{5}{8}\lambda$ rhythmisch entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums sind. (Siehe Tafel II a und II b, 2. und 3. Colonne.)

Die vorliegende Gruppe ist somit, gleich der II. Gruppe der Magnesiumstrahlen, eine Partialgruppe jener Totalgruppe des primären Elementes „*c*“, welche das letztere überhaupt in derjenigen chemischen Condensationsform ausstrahlen kann, in der es im Oxygen und, wie wir wissen, auch im Magnesium vorkommt. Sie kann aus der Totalgruppe durch entsprechende charakteristische Intensitätsbestimmungen der den verschiedenen Wellenlängen zugehörigen Strahlen abgeleitet werden, welche von dem Einflusse der übrigen primären Stoffe herrühren, die in der Kohle mit dem primären Stoffe „*c*“ chemisch verbunden sind.

(Vergleiche die bei der Discussion der II. Strahlengruppe des Magnesiums gemachten Bemerkungen.)

Die III. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen

(siehe Tafel III, III a und III b)

$\lambda =$ **	3919	Liveing und Dewar	Knotenstrahl der III. u. II. Gruppe,
	3919·5	Hartley und Adeney	
	3881·9	„ „ „	
	3877	Liveing und Dewar,	
	3875·7	Hartley und Adeney,	
	3870·7	„ „ „	
	3589·9	„ „ „	
	3584·8	„ „ „	
	3583·3	„ „ „	
	3167·7	„ „ „	
***	2995·0	Liveing und Dewar	Knotenstrahlen der III. und IV. Gruppe,
	2993·1	Hartley und Adeney	

gehört als Partialgruppe, gleich der III. Gruppe der Magnesiumstrahlen, der Gruppe (H, *b*) an, welche alle jene Strahlen in sich begreift, die der primäre Stoff „*b*“ in demjenigen chemischen Zustande, in welchem er sich im freien Hydrogen befindet, überhaupt ausstrahlen kann. Denn für jedes λ dieser Gruppe sind $\frac{4}{5}\lambda$, $\frac{23}{32}\times\frac{46}{47}\lambda$ und $\frac{21}{32}\times\frac{70}{59}\lambda$ rhythmisch entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums (siehe Tafel III, III a und III b, 2. und 3. Colonne), welche als solche beziehlich den Gruppen (H_2O, H, *b*), (H_2O, O, O′, *b*) und (H_2O, O, O′, O″, *b*) angehören. Im Zusammenhange damit müssen $\frac{46}{41}\lambda$ und $\frac{70}{59}\lambda$, beziehungsweise

Wellenlängen der Gruppen (O, O′, *b*) und (O, O′, O″, *b*) des Oxygens sein, oder vielmehr Wellenlängen, welche, abgesehen von den mitunter verschwindend kleinen Intensitäten der zugehörigen Strahlen, von der primären Substanz „*b*“ in den beiden Zuständen „O, O′, *b*“ und „O, O′, O″, *b*“, in welchem sie im Oxygen vorkommt, emittirt werden. Die betreffenden Wellenlängen sind in der 2. Colonne der Tafeln III a und III b zusammengestellt.

Die in Rede stehende Strahlengruppe befriedigt also die unter II in der Einleitung aufgestellten Kriterien, und wird somit von dem primären Elemente „*b*“ in jenem chemischen Zustande erzeugt, in welchem es im Hydrogen und, wie wir wissen, auch im Magnesium vorkommt. Sie steht durch den Strahl 3919 mit der II., durch die Strahlen 2995 und 2993·1 mit der IV. Gruppe in Verbindung.

Die dritten Gruppen der Magnesium- und der Kohlenstoffstrahlen liefern ein neues Beispiel für die Verschiedenheit der Intensitätsänderungen, welche die Strahlen einer und derselben Condensationsform eines primären Elementes (hier des Elementes „*b*“) bei gleichbleibenden Wellenlängen in verschiedenen Substanzen durch den in dieser Beziehung massgebenden Einfluss der verschiedenen übrigen Componenten erfahren. Eine Verschiedenheit der Einwirkung, welche den primären Stoff „*b*“ zwingt innerhalb der Kohle ein (in Folge der eigenthümlichen Intensitätsvertheilung) ganz anderes Spectrum zu emittiren, als innerhalb des Magnesiums oder innerhalb des Hydrogens, obgleich er in ihnen in demselben chemischen Zustande (in derselben Condensationsform) enthalten ist.

Dieser Umstand ist es auch, welcher das Verständniss der Spectren bisher sehr erschwert und die Entzifferung ihrer chemischen Zeichensprache verhindert hat.

Die IV. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen

(Tafel IV, IV a und IV b)

λ =	3166·0 Hartley und Adeney,	
***	2995·0 Liveing und Dewar 2993·1 Hartley und Adeney	Knotenstrahlen der IV. u. III. Gruppe.
	2968·0 Liveing und Dewar, 2967·3 Hartley und Adeney,	
	2881·1 Liveing und Dewar,	

$\lambda =$ **2837·8** Liveing und Dewar,
2836·7 Hartley und Adeney,
2836·8 Liveing und Dewar,
2835·9 Hartley und Adeney,
2746·5 Liveing und Dewar,
2746·6 Hartley und Adeney,
2733·2 Liveing und Dewar,
2640·0 Hartley und Adeney,
2640·7 Liveing und Dewar,
*** (Si) 2523·6 Liveing und Dewar, Knotenstrahl der IV. und V. Gruppe,

besteht aus Strahlen, deren Wellenlängen λ sich — ganz so wie die der entsprechenden IV. Gruppe der Magnesiumstrahlen — fast unmerklich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler von entsprechenden Wellenlängen des Wasserspectrums unterscheiden. Die Wellenlängen λ derselben gehen, wenn man sie mit $\frac{5}{4}$ multiplicirt, in Wellenlängen $\lambda' = \frac{5}{4}\lambda$ über (Tafel IV, 2. Colonne), welche die in der Einleitung unter II für Wellenlängen der Gruppe (H, *b*) aufgestellten Kriterien erfüllen, wenn dort λ' für λ geschrieben wird, d. h. $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda'$ und $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda'$ sind beziehungsweise Wellenlängen der Gruppen (H_2O, O, O′, *b*) und (H_2O, O, O′, O″, *b*) des Wasserspectrums (Tafeln IV a und und IV b, 3. und 4. Colonne), $\frac{46}{41}\lambda'$ und $\frac{70}{59}\lambda'$ Wellenlängen der Gruppen (O, O′, *b*) und (O, O′, O″, *b*) des Oxygens (Tafeln IV a, IV b, 2. Colonne). Die Wellenlängen λ' bilden also eine Partialgruppe von (H, *b*); mithin bilden die correspondirenden Wellenlängen λ der IV. Strahlengruppe des Kohlenstoffes, ähnlich wie jene der IV. Strahlengruppe des Magnesiums, eine Partialgruppe von (H_2O, H, *b*), welche von dem primären Stoffe „*b*“ in jenem chemischen Zustande erzeugt wird, in welchem er sich auch im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes und unter anderen auch im Magnesium befindet.

Das Volumen eines Gewichtsquantums, der primären Substanz „*b*“ in diesem Zustande verhält sich zu dem Volumen, welches ein gleiches Gewichtsquantum derselben in dem Zustande, wie innerhalb des freien Hydrogens erfüllt, wie 4 : 5, oder mit anderen Worten: „Die chemische Dichte dieser Condensations-

form von „b“ beträgt $\frac{5}{4}$, wenn die chemische Dichte seiner Condensationsform innerhalb des freien Hydrogens = 1 gesetzt wird.“

Die hier betrachtete Gruppe hängt mittelst der Knotenstrahlen 2995 und 2993·1 mit der III. Gruppe, mittelst des C- und Si-Strahles 2523·6 mit der V. Gruppe zusammen. Doch sind mit diesen nicht etwa sämmtliche Knotenstrahlen erschöpft, welche diese Gruppe mit den anderen Gruppen verbinden. Dieselben sind vielmehr hier, wie auch sonst an anderen Stellen dieser Abhandlung, nur als Beispiele für die Existenz derartiger Strahlen angeführt worden.

Von ganz besonderem Interesse ist die

V. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen

(siehe Tafel V, V a, V b, und V c),

welche die nachstehenden Strahlen umfasst:

C-Strahlen nach Prof. G. D. Liveing und Prof. J. Dewar	Siliciumstrahlen nach Prof. Hartley; ebenfalls C-Strahlen nach Prof. G. D. Liveing und Prof. J. Dewar	
λ =	λ =	
. . . . .	2541·5	
. . . . .	2528·2	
. . . . .	‡ ‡ 2523·6	Knotenstrahl der V. und IV. Gruppe
. . . . .	2518·7	
. . . . .	2515·8	
. . . . .	2514·0	
2511·6	. . . . .	
2508·7	. . . . .	
. . . . .	2506·6	
2478·4	. . . . .	
2434·8	. . . . .	
2297·4		

Diese Gruppe besteht aus zwei Specialgruppen. Die eine, oben in der 1. Colonne links stehende, gehört dem Kohlenstoffe unbestritten an. Die andere, oben in der 2. Colonne angeführte

Siebenstrahlengruppe, wird von den Professoren G. D. Liveing und J. Dewar ebenfalls zum Kohlenspectrum gerechnet, während Professor W. N. Hartley diese Zugehörigkeit bestreitet und die erwähnte Siebenstrahlengruppe einer Verunreinigung der benützten Kohle (Graphit) durch Spuren von Silicium zuschreibt, da er keine der betreffenden Linien in dem Spectrum zu entdecken vermochte, welches er von einem Stücke sehr reinen Graphits aus Ceylon erhielt. Dagegen tritt die obige oder eine mit ihr innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmende Gruppe $\lambda = 2541 \cdot 0, 2528 \cdot 1, 2523 \cdot 5, 2518 \cdot 5, 2515 \cdot 5, 2513 \cdot 7, 2506 \cdot 3$ (nebst drei isolirten Strahlen $2881 \cdot 0$, $2631 \cdot 4$ und $2435 \cdot 5$) im Spectrum des Siliciums immer auf, gleichviel ob man dasselbe aus Natriumsilicat, Natriumfluorsilicat oder Kieselfluorwasserstoff zwischen Elektroden von Gold oder Kohle erzeugt (siehe W. N. Hartley „Line Spectra of Boron and Silicon", Proc. Roy. Soc. vol. XXXV, S. 301 oder Chemical News vol. 48, S. 1).

Die Professoren G. D. Liveing und J. Dewar erhielten die fraglichen Linien nicht blos bei Anwendung von Eisen- und Aluminiumpolen, welche immer mehr oder weniger Silicium enthalten, sondern auch zwischen Polen von sorgfältig gereinigtem Graphit in der Luft, im Kohlensäuregas, **im Hydrogen** und Kohlengas. „Der Graphit war gereinigt worden, indem er in Pulverform in geschmolzenem Kali geschüttelt und hierauf mit Königswasser behandelt worden war, dann längere Zeit in einem Chlorstrome geglüht und schliesslich mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde."

„Ungeachtet dieser sorgfältigen Reinigung zeigten die Funkenphotographien zwischen diesen Elektroden sehr deutlich die Linien des Magnesiums und des Eisens."

Vergleicht man die angeführten Thatsachen miteinander, so kommt man zunächst zu dem Schlusse, „dass die Siebenstrahlengruppe von $\lambda = 2541 \cdot 5$ bis $2506 \cdot 6$ dem Kohlenstoffe entweder gar nicht angehört oder, wenn sie ihm angehört, unter gewöhnlichen Umständen so schwach ist, dass sie sich der Beobachtung entzieht, während sie im Silicium mit einer für das letztere charakteristischen Intensität auftritt". In dem letzteren Falle müssten der Kohlenstoff und das Silicium einen primären Stoff in derselben Condensationsform enthalten, zu welcher die Siebenstrahlengruppe als Partialgruppe gehört, und die zu dem letzteren

primären Stoffe in dem betreffenden Zustande gehörige Totalgruppe müsste hinsichtlich der Intensitäten ihrer einzelnen Strahlen im Kohlenstoffe anders als im Silicium, und zwar so modificirt werden, dass unter andern die Intensitäten der Siebenstrahlengruppe im Kohlenstoff bis zum Verschwinden abgeschwächt, im Silicium dagegen auf die ihnen im Siliciumspectrum zukommende Stärke gebracht würden. Zugleich müsste im Si die erste Specialgruppe bis zum Erlöschen geschwächt werden.

Diese Alternative wird durch die mathematische Analyse der V. Gruppe zu Gunsten des zweiten Falles entschieden, indem nachgewiesen wird, dass die Wellenlängen beider Specialgruppen in **denselben** rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum und zu den Spectren des Hydrogens und Oxygens stehen, und zwar in solchen, welche für eine ganz bestimmte Condensationsform des primären Elementes „*b*“ charakteristisch sind.

Die Wellenlängen λ beider Specialgruppen werden nämlich durch den Factor $\frac{5}{4}$ auf Wellenlängen $\lambda' = \frac{5}{4}\lambda$ des Wasserspectrums reducirt (Tafel V), von welchen bewiesen werden kann, dass sie der Gruppe (H_2O, H, *b*) angehören. Denn jede Wellenlänge λ' wird durch abermalige Multiplication mit dem Factor $\frac{5}{4}$ in eine Wellenlänge $\lambda'' = \frac{5}{4}\lambda' = \frac{25}{16}\lambda$ der Gruppe (H, *b*) [Tafel V a]) transformirt, welche als solche durch die von uns bereits mehrfach benützten, in der Einleitung unter II zusammengestellten Kriterien:

$$\frac{23}{32} \times \frac{46}{41} (H, b) = (H_2O, O, O', b) \text{ Wasserspectrum,}$$

$$\frac{21}{32} \times \frac{70}{59} (H, b) = (H_2O, O, O', O'', b) \text{ Wasserspectrum,}$$

$$\frac{46}{41} (H, b) = (O, O', b) \text{ Oxygen,}$$

$$\frac{70}{59} (H, b) = (O, O', O'', b) \text{ Oxygen}$$

erkannt wird (siehe Tafel V b und V c).

Da hienach die Wellenlängen λ sämmtlicher Strahlen der V. Gruppe mittelst des Factors $\frac{5}{4}$ auf Wellenlängen λ' des primären Stoffes „*b*“ in demjenigen Zustande, in welchem er im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes vorkommt, mittelst des Factors $\frac{25}{16} = \left(\frac{5}{4}\right)^2$ auf Wellenlängen $\lambda'' = \frac{25}{16}\lambda$ desselben in jenem Zustande, in welchem er sich im freien Hydrogen befindet, reducirt werden, so folgt aus meinem bekannten Fundamentaltheoreme, „dass ein Gewichtsquantum des primären Stoffes „*b*“ in dem chemischen Zustande, in welchem er innerhalb des Kohlenstoffes die Strahlengruppe Nr. V aussendet, vier Fünftel des Volumens einnimmt, welches dasselbe Gewichtsquantum im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes einnehmen würde; dagegen nur 16 Fünfundzwanzigstel desjenigen Volumens, welches dieses Gewichtsquantum im freien Hydrogen erfüllen würde.“

Setzt man also die „chemische Dichte“ des primären Stoffes „*b*“ im freien Hydrogen = 1, so ist die chemische Dichte desselben in der zur Strahlengruppe V gehörigen Condensationsform $= \frac{25}{16}$.

Die gegenwärtige Discussion ist nicht blos desswegen von hohem Interesse, weil viele der berechneten Hydrogen- und Oxygenstrahlen, welche Strahlen der V. Gruppe rhythmisch entsprechen, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit wirklich beobachteten übereinstimmen, sondern auch desshalb, weil sie zu einer überraschenden Bestätigung der Resultate von Rechnungen und Vergleichungen führt, welche mich zu der Erkenntniss geführt haben, dass der Heliumstrahl D_3 5874·9 (ungefähr) der primären Substanz „*b*“ gehört, indem sie auf einem ganz anderen Wege zu dem Hydrogenstrahl 3916·5 hinleitet, welcher dem Heliumstrahl $\frac{2}{3} \times 5874{\cdot}7 = 3916{\cdot}5$ entspricht (siehe Tafel Va, 2. Colonne), während ich zu demselben durch die Vergleichung der Huggins'schen Sternspectren mit dem Sonnenspectrum gelangte.

Wenn wir nunmehr alles bisher Gefundene zusammenfassen, erhalten wir ausser einer Menge von neuen, dem Stoffe „*b*“ angehörigen, meist ausserordentlich schwachen Hydrogen- und Oxygenstrahlen, welche (wie die bei der Discussion des Magnesiumspectrums gewonnenen) wohl nur unter besonderen Bedingungen, wie z. B. durch den Einfluss anderer Substanzen sichtbar gemacht werden dürften, das nachstehende wichtige Theorem.

Theorem.

„Der Kohlenstoff ist (wie das Magnesium) eine zusammengesetzte Substanz, welche bei den uns bis jetzt bekannten chemischen Processen die Rolle eines secundären Elementes oder Radicals spielt. Derselbe enthält auf Grund der mathematischen Analyse der Strahlen des elementaren Linienspectrums ausser dem primären Stoffe „*c*“ den primären Stoff „*b*“ in vier verschiedenen chemischen Zuständen, und zwar:

I. Den primären Stoff „*b*“ in einem besonderen, gegen seinen Zustand im Hydrogen im Verhältnisse 5 : 3 dilatirten chemischen Zustande, in welchem er die Strahlengruppe I emittirt;

II. den primären Stoff „*c*“ in demselben Zustande wie im Oxygen und im Magnesium, in welchem er hier im Kohlenstoffe die Gruppe II ausstrahlt;

III. den primären Stoff „*b*“ in demselben Zustande wie im Hydrogen, in welchem er auch im Magnesium vorkommt und in welchem er die III. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen erzeugt;

IV. den primären Stoff „*b*“ in dem Zustande, in welchem er sich im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes befindet und auch im Magnesium vorhanden ist; er ist in diesem Zustande gegen seinen Zustand im freien Hydrogen im Verhältnisse von 4 : 5 condensirt und emittirt die Gruppe IV der Kohlenstoffstrahlen; endlich

V. denselben primären Stoff „*b*“ in einer besonders stark condensirten Form, in welcher er gegen seinen Zustand im freien Hydrogen im Verhaltnisse von $4^2 : 5^2 = 16 : 25$ chemisch verdichtet ist und die Gruppe V der Kohlenstoffstrahlen aussendet.“

Die drei dem Magnesium und dem Kohlenstoffe gemeinsamen, jedoch in denselben in verschiedenen Gewichtsmengen enthaltenen Bestandtheile, nämlich der Stoff „*c*“ und die zwei

Condensationsformen von „*b*“, welche auch im freien Hydrogen und im gebundenen Hydrogen des Wasserdampfes vorkommen, erklären die Analogien, welche zwischen den Spectren homologer Verbindungen des Magnesiums und der Kohle mit anderen Substanzen, namentlich mit dem Oxygen und Hydrogen, thatsächlich bestehen.

Zum Schlusse sei noch ausdrücklich erwähnt, dass sämmtliche bei der Discussion des Magnesium- und Kohlenspectrums gefundenen neuen Hydrogen- und Oxygenstrahlen, sowie die dem Stoffe „*c*“ gehörigen Magnesium- und Kohlenstoffstrahlen (d. i. deren Wellenlängen) durch Multiplication mit dem Factor $\frac{2}{3}$ in entsprechende Strahlen (Wellenlängen) des Wasserspectrums übergehen, wenigstens soweit dasselbe bekannt ist und zur Vergleichung herangezogen werden kann. Sie haben also, wie es sein muss, die merkwürdige, in der Einleitung unter VI angegebene Eigenschaft aller Hydrogen- und Oxygenstrahlen.

TAFELN
zur
mathematischen Spectralanalyse des Kohlenstoffs.

I. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen.
Tafel I.

Kohlenstoff $\lambda =$	Wasserstoff $= (H, b)$ $\lambda' = \frac{3}{5}\lambda$	Wasserdampf $= (H_2O, H, b)$ $\frac{4}{5}\lambda' = \frac{12}{25}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet
6583·0	3949·8 [1]	3159·8	Huggins: 3159·5 Liveing: 3160·3
*6577·5	3946·5 [2] neu	3157·2	3157·3 3158·0
5694·1	3416·5 [3] neu	2733·2	2732·9
5660·9	3396·5 neu	2717·2	2717·2
5646·5	3387·9 neu	2710·3	2710·5
*5638·6	3383·2 [2] neu	2706·6	2706·2 2707·2
*5150·5	3090·3 [2] neu	2472·2	$\frac{H'}{2}$ 2471·9 = 2472·1

* Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der I. und II. Gruppe.

[1] H. W. Vogel 3950.

[2] 3946·7, 3383·3, 3090·6 G. D. Liveing; Strahlen der Oxyhydrogenflamme.

[3] Siehe auch Tafel IV, 3. Colonne.

Tafel I a.

Hydrogen $= (H, b)$ $\lambda' =$	Oxygen $= (O, O', b)$ $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', b)$ $\frac{23}{41} \times \frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet
3949·8	4431·5[1] neu	3185·1	3185·6
3946·5	4427·7 neu	3182·4	3182·6
3416·5	3833·1[2] neu	2755·0	2754·6
3396·5	3810·7[2] neu	2738.9 neu	2737·7 2740·3
3387·9	3801·0 neu	2732·0	2732·1
3383·2	3795·8 neu	2728·2	2728·2
3090·3	3467·2[2] neu	2492·0	2492·3

[1] Vergleiche Tafel V b, 2. Colonne.

[2] 3832·6, 3810·4, 3467·7 G. D. Liveing. Strahlen der Oxyhydrogenflamme.

Tafel I b.

Hydrogen (H, b) $\lambda' =$	Oxygen $= (O, O', O'', b)$ $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', b)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet
3949·8	4686·3[1] neu	3075·3	3075·4
3946·5	4682·3 neu	3072·7	3072·6
3416·5	4053·4 neu	2660·0	2659·6
3396·5	4029·7 neu	2644·5	2644·0
3387·9	4019·5[2] neu	2637·8	2638·4
3383·2	4014·0 neu	2634·3	2634·6
3090·3	3666·4 neu	2406·1	2406·5

[1] Vergleiche Tafel V c, 2. Colonne.

[2] 4019·5 G. D. Liveing, Strahl der Oxyhydrogenflamme.

II. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen.

Tafel II a.

Kohlenstoff $\lambda =$	Wasserdampf $= H_2O, 0, 0', 0'' c)$ $\frac{3}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet	
* 6577·5	3946·5[1]	3946·7	
* 5638·6	3383·2[1]	3383·3	
5379·0	3227·4[1]	3228 Huggins	
* 5150·5	3090·3[1]	3090·6	
5144·1	3086·5	3086·7	
5133·0	3079·8	3079·8	
4266·0	2559·6	2559·5	
** 3919	2351·4	2351·5	

* Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der I. und II. Gruppe.

** Knotenstrahl der II. und III. Gruppe.

[1] 3946·5, 3383·2 und 3090·3 sind zugleich Hydrogenstrahlen und H_2O-Strahlen.
Vergleiche die 2. Colonne der Tafel I mit der 2. Colonne der Tafel II a.

Tafel II b.

Kohlenstoff $\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, 0, 0', 0'')$ $\frac{5}{8}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet	
* 6577·5	4110·9	4110·9[1]	
* 5638·6	3524·1	3524·1	
5379·0	3361·9	3362·2	
* 5150·5	3219·1	3219·7[1]	
5144·2	3215·1	3214·4 3215·9	
5133·0	3208·1	3208·1	
4266·0	2666·2	2666·0	
** 3919	2449·4	2449·3	

* Knotenstrahlen der I. und II. Gruppe.

** Knotenstrahl der II. und III. Gruppe.

[1] Strahlen des Luftspectrums von Hartley und Adeney in den Philos. Transact. of the Roy. Society. 1884. Part. I.

III. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen.

Tafel III.

Kohlenstoff $= (H, b)$ $\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, H, b) $\frac{4}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet	
** 3919	3135·2	Huggins 3135	$\frac{H'}{2} = 3134{\cdot}8$
** 3919·5 Hartley	3135·6	3136·3	
3881·9 [1]	3105·5	3105·3	
3877	3101·6	3101·6	
3875·7	3100·6	3100·6	
3870·7 [1]	3096·6	3096·3	
3589·9	2871·9	2871·9	
3584·8 [1]	2867·8	2867·8	
3583·3	2866·6	2866·0	$\frac{H'}{2} = 2866{\cdot}6$
3167·7	2534·2	2534·2	
, 2995·0 [2]	2396·0	2396·2	
, 2993·1 [2]	2394·5	2394·8	

** Knotenstrahl der III. und II Gruppe.

, Knotenstrahl der III. und IV. Gruppe.

[1] Huggins Sternspectra, Philos. Transact. 1880. Part. II. „Arcturus“: 3881, 3870, 3585.

[2] G. D. Liveing: 2994·8, 2992·9 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel III a.

Kohlenstoff = (H, *b*) $\lambda =$	Oxygen = (O, O′ *b*) $\frac{46}{41}\lambda =$	Wasserdampf = (H_2 O, O, O′ *b*) $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet
** **3919**	**4396·9**	**3160·3**	3160·3
3919·5 Hartley	4397·5[1]	3160·7	
3881·9	4355·3 neu	3130·3	3129·9 3130·8
3877	4349·9[2]	3126·4	3126·0 3127·3
3875·7	4348·3[3]	3125·3	3124·5 3126·0
3870·7	4342·7 neu	3121·3	3121·3
3589·9	4027·7[4] neu	2894·9	2895
3584·8	4022·0 neu	2890·7	2890·8
3583·3	4020·3 neu	2889·5	2889·2 2889·8
3167·7	3554·0[5] neu	**2554·4** neu	$\frac{H'}{2}$ = 2554·2
** 2995·0	**3360·2**[6] neu	2415·1	2414·7
2993·1 Hartley	3359·0	2413·6	2414·2

** Knotenstrahl der III. und II. Gruppe.

** Knotenstrahl der III. und IV. Gruppe.

[1] Plücker 4398.

[2] Schuster 4349.

[3] {Plücker / Salet} 4348.

[4] Vergleiche Tafel V b, 2. Colonne.

[5] Vergleiche 3553·4 in Tafel III b, 2. Colonne.

[6] G. D. Liveing: 3359·7 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel III b.

Kohlenstoff $= (H, b)$ $\lambda =$	Oxygen $= (O, O', O'', b)$ $\frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', b)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf beobachtet
3919	**4649·7** [1]	**3051·3**	**3051·2**
3919·5 Hartley	4650·3	3051·7	
3881·9	**4605·6** [2]	3022·4	3022·5
3877	**4599·8** [3]	**3018·6** neu	—
3875·7	4598·3 neu	3017·6	Hugg. 3017
3870·7	4592·3 [4]	3013·8	3013·6 [6]
3589·9	4259·2 [5] neu	2795·1	2795·5
3584·8	4253·1 neu	2791·1	2791·6
3583·3	4251·4 neu	2789·9	2789·9
3167·7	3758·3 neu	2466·3	2465·8
*** 2995·0	3553·4 [6] neu	2331·9	2332·3
2993·1 Hartley	3552·1 [7]	2330·4	$\frac{H'}{2}$ = 2330·4 Liv. 2331·1

*** Knotenstrahl der III. und IV. Gruppe.

[1] Schuster 4649·3.

[2] Schuster 4605·7.

[3] Plücker 4600.
Plücker 4593.

[5] Vergleiche Tafel V c, 2. Colonne.

[6] Vergleiche 3554·0 in Tafel III a, 2. Colonne.

[7] G. D. Liveing: 3552·3 in der Oxyhydrogenflamme.

IV. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen.

Tafel IV.

Kohlenstoff $=(H_2O, H, b)$ $\lambda=$	Wasserdampf, beobachtet	Hydrogen $=(H, b)$ $\lambda'=\frac{5}{4}\lambda$	G. D. Liveing in der Oxyhydrogenflamme
3166·0	3166·0	3957·5	
*** 2995·0 Liv.	2994·8	**3743·8**	3744·2
*** 2993·1 Hartl.	2992·9	3741·4	
2968·0	2968·0	**3710·0**	3710·3
2967·3	2967·1	3709·1	
2881·1	2881·1	3601·4	
2837·3	2836·7	3546·6	
2836·3 Liv. / 2835·9 Hartl.	2835·8	3545·4 / **3544·9**	3544·9
2746·5	$\frac{H'}{2}=$ 2746·5 / Liv. 2745·8	**3433·1**	3433·5
2733·2	2732·9	3416·5[1]	
2640·0	2640·4	3300·0	
‡ ‡ 2523·6 (Si)	$\frac{H'}{2}=$ 2523·6 / Liv. 2524.2	**3154·5**	3154.0

*** Knotenstrahl der IV. und III. Gruppe

‡ ‡ Knotenstrahl der IV. und V. Gruppe.

[1] Siehe Tafel I, 2. Colonne.

Tafel IV a.

Hydrogen $= (H, b)$ $\lambda' = \frac{5}{4}\lambda =$	Oxygen $= (O, O', b)$ $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', b)$ $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet
3957·5	4440·1 neu	3191·3	3191·3
3743·8	4200·4 neu	3019·0	Hugg. 3019·5
3741·4	4197·7[1]	3017·1	Hugg. 3017
3710·0	4162·4 neu	2991·7	2991·7
3709·1	4161·4 neu	2991·0	2990·5
3601·4	4040·6 neu	2904·2	2903·7
3546·6	3979·1 neu	2860·0	2860·3
3545·4	**3977·7** neu	**2859·0**	**2859·4**
3544·9	3977·2	2858·6	(2857·6)
3433·1	3851·8 neu	2768·5	2768·3
3416·5	**3833·1**[2] neu	2755·0	2754·6
3300·0	3702·4[3]	2661·1	2660·8
3154·5	3539·2 neu	2543·8 neu	—

[1] 4197·9 im Luftspectrum von Hartley und Adeney.

[2] G. D. Liveing: 3832·6 in der Oxyhydrogenflamme.

[3] 3702 im Luftspectrum von Hartley und Adeney.

Tafel IVb.

Hydrogen $=(H, b)$ $\lambda' = \frac{5}{4}\lambda =$	Oxygen $=(O, O', O'', b)$ $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf $=(H_2O, O, O', O'', b)$ $\frac{21}{32}\times\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet
3957·5	4695·3[1]	3081·3	3081·0
3743·8	4441·7 neu	2914·8	$\frac{H'}{2} = 2915·3$
3741·4	**4438·9** neu	**2913·0**	**2912·9**
3710·0	4401·7[2] neu	2888·6	2888·5
3709·1	4400·6 neu	2887.9	2887·5
3601·4	4272·8 neu	2804·0	2804·2
3546·6	4207·8 neu	2761·4	2761·4
3545·4	4206·4[3] neu	2760·5	$\frac{H'}{2} = 2760·3$
3544·9	4205·8 neu	2760·0	2759·7
3433·1	**4073·8**[4 5]	2673·1	2673·2
3416·5	4053·5 neu	2660·1	2659·6
3300·0	**3915·2**[5] neu	2569·3	2569·1
3154·5	3742·6 neu	2456·1	2456·0

[1] 4695·5 Schuster's Oxygenspectrum.
[2] 4402·6? Hartley und Ardeney's Luftspectrum.
[3] 4206·3 „ „ „ „
[4] 4073 Huggins.
[5] G. D. Liveing: 4073·8, 3914·9 in der Oxyhydrogenflamme.

V. Gruppe der Kohlenstoffstrahlen.

Tafel V.

Kohlenstoff nach Liveing-Dewar $\lambda =$	Kohlenstoff nach Liveing-Dewar, Silicum nach Hartley u. Adenay $\lambda =$	Wasserdampf (= (H_2 O, H, *b*) $\lambda' = \frac{5}{4}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet
—	2541·5	3176·9	3177·2
—	2528·2	3160·2	3160·3
—	⁂ 2523·6	3154·5	3154·0
—	2518·7	3148·4	3148·0
—	2515·8	3144·7	3145·1
—	2514·0	3142·5	3142·5
2511·6	—	3139·5	3139·4
2508·7	—	3135·9	3136·3
—	2506·6	3133·2	Hugg. 3133
2478·4	—	3098·0	3098·3
2434·8	—	3043·5	3043·9
2297·4	-	2871·7	2871·9 2871·5

⁂ Knotenstrahl der V. Gruppe, und zwar speciell der Silicumgruppe, mit der IV. Gruppe.

Tafel V a.

Kohlenstoff nach Liveing-Dewar $\lambda =$	Hydrogen $= (H, \delta)$ $\frac{25}{16}\lambda = \frac{5}{4}\lambda' = \lambda'' =$	Hydrogen $= (H\,\delta)$, beobachtet von H. W. Vogel	Sonnenspectrum nach Cornu, ultravioletter Theil
(Si) 2541·5	3971·1	—	—
(Si) 2528·2	3950·2	3950	3950
♯ ♯ (Si) 2523·6	3943·1	—	3942·9
(Si) 2518·7	3935·5	—	3935·3
(Si) 2515·8	3930·9	—	Mehrere Linien von 3929·8 bis 3933
(Si) 2514·0	3928·1	3928	3928·1
2511·6	3924·4	3924	3924·3 3924
2508·7	3919·9	—	3920 Fe
(Si) **2506·6**	**3916·5**[1]	—	3916·3 3916·7
2478·4	3872·5	3872	Mehrere Linien von 3872·8 bis 3871·5
2434·8	3804·4	—	3804
2297·4	3589·6	—	3589·6

[1] Entspricht dem Heliumstrahle D_3.

Tafel V b.

Hydrogen $= (H, b)$ $\lambda'' =$	Oxygen $= (O, O', b)$ $\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', b)$ $\frac{23}{32}\times\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet
3971·1	**4455·4**[1]	3202·3	3201·9
3950·2	4431·9[2] neu	3185·5	3185·6
3943·1	4424·0 neu	3179·7	3179·6
3935·5	**4415·4**[3]	3173·5	3172·8
3930·9	4410·3 neu	3169·8	3169·1
3928·1	4407·1 neu	3167·6	Hugg. 3167
3924·4	4403·0 neu	3164·7	3163·9
3919·9	**4397·9**[4]	3161·0	3161·5
3916·5	4394·1 neu	**3158·8**	**3158·0**
3872·5	**4344·8**[5]	3122·8	3122·2 3123·5
3804·4	4268·4 neu	3067·9	3068·2
3589·6	4027·3[6] neu	2894·6	2895·0

[1] Salet 4455.
[2] Vergleiche Tafel Ia, 2. Colonne.
[3] Schuster 4414·5.
[4] Plücker 4398.
[5] Schuster 4345.
[6] Vergleiche Tafel IIIa, 2. Colonne.

Tafel V c.

Hydrogen $= (H, b)$ $\lambda =$	Oxygen $= (O, O', O'', b)$ $\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf $= (H_2O, O, O', O'', b)$ $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet
3971·1	**4711·5**[1]	3091·9	3092·0
3950·2	4686·7[2] neu	3075·6	3075·4
3943·1	4678·3 neu	3070·1	3070·0
3935·5	4669·2 neu	3064·2	3063·9
3930·9	4663·8 neu	3060·6	$\frac{H'}{2} = 3060·5$
3928·1	**4660·4**[3]	3058·4 neu	$\frac{H'}{2} = 3059·2$
3924·4	4656·0	3055·5	3055·9
3919·9	4650·8	3052·1	3052·7
3916·5	**4646·6**[4]	3049·3 neu	$\frac{H'}{2} = 3048·8$
3872·5	**4594·5**[5]	3015·1	$\frac{H'}{2} = 3015·5$
3804·4	**4513·7**[6]	2962·1	2962·1
3589·6	4258·97 neu	2794·9	$\frac{H'}{2} = 2795·1$ Liv. 2795·5

[1] { Plücker 4711, Salet 4712. }

[2] Vergleiche Tafel I b, 2. Colonne.

[3] Schuster 4660·7.

[4] 4647·2 im Luftspectrum von Hartley und Adeney.

[5] Schuster: 4595·1.

[6] 4513·7 im Luftspectrum von Hartley und Adeney.

[7] Vergleiche Tafel III b, 2. Colonne.

Über das elektrische Verhalten des Quarzes. (I.)

Von Dr. **Paul Czermak.**

(Mit 1 Tafel und 10 Holzschnitten.)

(Arbeit aus dem physikalischen Institute zu Strassburg.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1887.)

Die durch Gaugain, Hankel u. A. als pyro-, thermo-, actino- und piëzoelektrische Phänomene bekannten Erscheinungen an hemimorphen Krystallen, wurden durch die Untersuchungen von J. und P. Curie[1], Friedl[2], Röntgen[3] und Kundt[4] auf eine einheitliche Ursache zurückgeführt, nämlich auf die durch verschiedene Ursachen hervorgerufene Änderung der inneren Polarität oder dielektrischen Momente der Volumelemente des Krystalles. Innig damit zusammenhängend sind die von Röntgen und Kundt am Quarze studirten elektro-optischen Phänomene.

Da bisher diese verschiedenen Erscheinungen nur getrennt und an verschiedenen Krystallindividuen untersucht wurden, so sollte es der Zweck der vorliegenden Arbeit sein, alle diese Erscheinungen an demselben Objecte und womöglich in quantitativen absoluten Messungen durchzuführen. Auf diesem Wege, glaube ich, ist am meisten zu hoffen, den gemeinsamen Zusammenhang und vielleicht auch schliesslich das Wesen selbst dieser Phänomene zu ergründen.

Die Untersuchung zerfällt dadurch naturgemäss in drei Abschnitte. 1. In die piëzoelektrischen Versuche, welche den Verlauf und die Orientirung der elektrischen Erscheinungen

---

[1] Compt. rend. Bd. 91, S. 294, 383; Bd. 92, S. 186, 350; Bd. 93, S. 117, 204.

[2] Compt. rend. Bd. 91, S. 383.

[3] Wied. Ann. Bd. 18, S. 213, 534.

[4] Wied. Ann. Bd. 18, S. 228.

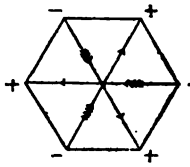
am Quarze beim Drucke ergeben. 2. In die elektro-optischen Versuche, welche die durch äussere elektrische Kräfte erzeugten optischen Veränderungen in demselben Krystalle bewirken und 3. als vermittelndes Bindeglied reihen sich die piëzo-optischen Versuche daran, welche durch mechanische Deformation dieselben optischen Veränderungen im Krystalle hervorbringen, wie die äusseren elektrischen Kräfte.

I. Piëzo-elektrische Versuche.

a) Relative Messungen.

Ein wohlausgebildeter, von Verwachsungen freier Quarzkrystall zeigt bekanntlich folgende piëzoelektrischen Erscheinungen. Drückt man einen solchen Krystall senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe in der Richtung einer der drei Nebenaxen, so zeigen sich metallische, an den Druckstellen befindliche Elektroden elektrisch. Und zwar mit abwechselndem Vorzeichen, so dass sich dieselben für zunehmenden Druck folgendermassen bezeichnen lassen (Fig. 1). Bei Entlastung oder Dilatation kehren sich alle Vorzeichen um. Genau in der Mitte zwischen diesen drei Richtungen (piëzoelektrische Axen nach Röntgen) erhält man beim Drücken gar keine Wirkung. Röntgen nennt daher auch diese Richtungen, Axen fehlender Piëzoelektricität. Bei gleichmässiger Erwärmung oder Abkühlung verhält sich der Krystall natürlich ebenso, als ob er einer gleichmässigen Dilatation oder Compression unterworfen wäre. Wird er in einem solchen Zustande nach der Kundt'schen Methode mit einem Gemenge von Mennige und Schwefel bestäubt, so zeigen sich die Kanten des sechsseitigen Prismas abwechselnd roth und gelb gefärbt, ein Zeichen, dass dieselben positiv und negativ elektrische Theilchen anziehen.

Fig. 1.



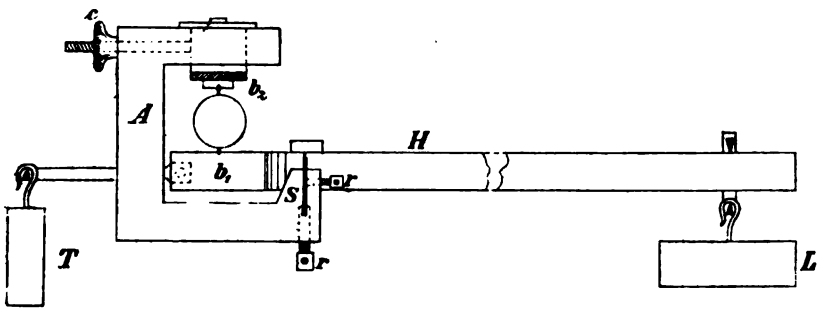
Um nun aber den ganzen Verlauf der elektrischen Spannungen besser studiren zu können, liess ich mir zwei Quarzcylinder schleifen, deren geometrische Axe mit der krystallographischen Hauptaxe oder optischen Axe zusammenfiel. Diese Cylinder wurden nun parallel zu den Erzeugenden ihrer Mantel-

flächen, genau radial gepresst und die auftretende Spannung an einem Elektrometer gemessen.

Die Cylinder hatten eine Länge von ungefähr 2 und einen Durchmesser von 1·5 Ctm. Ihre Mantelflächen waren in 24 Theile getheilt, also von 15 zu 15 Graden und dies durch Linien, welche längs der ganzen Mantelfläche geführt waren, angezeichnet.

Die Presse, welche zu den Druckversuchen verwendet wurde, hatte folgende Einrichtung (Fig. 2). Eine starke U-förmige

Fig. 2.



Klammer *A* aus Messingguss trug an ihrem unteren, etwas vorstehenden Ende eine halbirte Stahlschneide *S*. Jede dieser Schneidenhälften war mit Schrauben *r* verstellbar und festzuklemmen. Auf diesen Schneiden ruhte ein Hebel *H* mit Laufgewicht *L* und einem Taragewichte *T*, welches den Hebel, wenn das Laufgewicht entfernt war, vollkommen ausbalancirte.

In das kürzere und verbreiterte Hebelende war eine schmale Stahlbacke b_1 eingelassen. Genau gegenüber derselben trug die U-förmige Klammer eine zweite, aber durch Hartgummi isolirte Stahlbacke b_2, welche man mittelst der Schraube *c* etwas verschieben konnte. Zwischen diese Stahlbacken wurde nun der Quarzcylinder eingelegt. Die Schneiden und die bewegliche Backe wurden so corrigirt, dass der Cylinder genau diametral und längs zweier Erzeugender seiner Mantelfläche gedrückt wurde.

Die Backen wurden entweder genau auf einen vorgezeichneten Strich der Theilung gesetzt oder in die Mitte zwischen zwei solche Striche, so dass der Cylinder von 7·5 zu 7·5 Graden abgedrückt wurde. Die Presse hatte natürlich eine

solche Breite, dass die Backen zu beiden Seiten des Quarzes noch einige Millimeter vorstanden.

Von der isolirten Backe b_2 ging eine Leitung zu einem Hankel'schen Goldblattelektrometer. Dieses empfiehlt sich sehr zu solchen Messungen, da es eine sehr kleine Capacität besitzt. Die Ablesung geschieht mit einem Mikroskope mit Ocularmikrometer und sind die Ausschläge des Goldblattes bei passender Justirung den Spannungen fast genau proportional. Ich verwendete es in der Art, dass ich die beiden Conductorplatten desselben mit den Polen einer Zink-Kupferbatterie in Wasser von 100 Elementen verband. Die Mitte dieser Batterie war zur Erde abgeleitet. Ebenso war die zweite Backe mit den übrigen Metalltheilen der Presse zur Erde abgeleitet, während das Goldblatt mit der isolirten Backe in Verbindung stand.

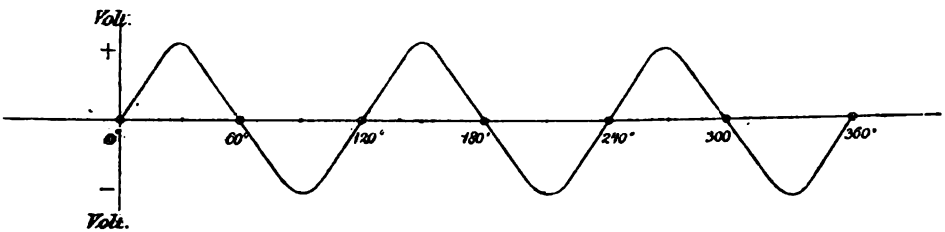
War die Luft im Zimmer trocken, der Quarz vor dem Einlegen gut gereinigt und mit einem Leinentuche gut abgerieben, so schlug das Elektrometer beim Auflegen des Gewichtes, welches vermittelst einer Winde ganz ohne Erschütterung auf- und abgesetzt wurde, aus und blieb ruhig auf einem bestimmten Theilstriche stehen, bis die isolirten Theile wieder zur Erde abgeleitet wurden. Nach Abtrennung der Erdleitung wurde dann das Laufgewicht wieder abgehoben, worauf das Elektrometer einen gleich grossen aber entgegengesetzten Ausschlag zeigte.

Vor und nach jedem vollständigen Druckversuche wurde das Elektrometer mit Daniell'schen Elementen geaicht und aus beiden Beobachtungen das Mittel genommen. Die am Quarze aufgetretenen Spannungen wurden dann nach dieser Aichung interpolirt und in Volts ausgedrückt. Die zur Aichung verwandten Elemente hatten, wie ein Vergleich mit Calomelelementen ergab und welchen Vergleich Herr Lindeck die Liebenswürdigkeit hatte, an einem sehr empfindlichen Capillarelektrometer vorzunehmen, eine elektromotorische Kraft von 1·12 Volt im Mittel.

Wurde der Quarzcylinder längs seiner ganzen Peripherie herum gedrückt, so ergaben sich sechs Stellen, wo kein Ausschlag erfolgte. Zwischen denselben befanden sich abwechselnd drei positive und drei negative Maxima und das Anwachsen und Abnehmen ging in ganz stetiger Weise vor sich. Trägt man die

Spannungen als Ordinaten zu den zugehörigen Druckstellen, auf der längs einer Geraden abgewickelten Peripherie des Cylinders, als Abscissen auf, so bekommt man eine sich dreimal wiederholende Curve, welche mit einer Sinuscurve grosse Ähnlichkeit hat. Die Werthe der um 120° auseinanderliegenden Ordinaten sind, wie spätere Tabellen zeigen werden, auch soweit gleich, als es die Genauigkeit der Einstellung des Cylinders in der Presse und des Elektrometers zuliess. Man kann daher mit Recht aus je drei dieser Werthe das Mittel nehmen. Fig. 3 stellt den Verlauf dieser Curve schematisch dar.

Fig. 3.



Es wurde an einer und derselben Stelle natürlich nicht blos ein bestimmt gemessener Druck verwendet, sondern das Laufgewicht jedesmal an drei verschiedenen Stellen aufgesetzt, so dass nach Abschluss eines vollständigen Druckversuches immer drei solche Curven zugleich erhalten wurden.

Die Grösse der angewandten Drucke wurde direct durch Anhängen von Gewichten an der Stahlbacke bestimmt, und zwar wurde gefunden, wenn das gewöhnliche Laufgewicht angehängt war:

$$Q_1 = 6{\cdot}1375 \text{ Kilogramme}$$
$$Q_2 = 9{\cdot}9875 \quad \text{„}$$
$$Q_3 = 11{\cdot}8995 \quad \text{„}$$

Wurde ein leichteres Laufgewicht an dieselben drei Stellen aufgesetzt, so ergaben sich:

$$q_1 = 1{\cdot}7795 \text{ Kilogramme}$$
$$q_2 = 2{\cdot}9095 \quad \text{„}$$
$$q_3 = 3{\cdot}4785 \quad \text{„}$$

Tabelle I.

Quarz I.							
	V_1	V_2	V_3		V_1	V_2	V_3
0°	— 1·7	— 2·5	— 2·8	60°	+ 2·3	+ 3·4	+ 4·0
120	— 1·3	— 2·0	— 2·3	180	+ 1·6	+ 2·2	+ 2·4
240	— 1·9	— 3·0	— 3·4	300	+ 2·0	+ 3·4	+ 4·4
	— 1·63	— 2·50	— 2·83		+ 1·97	+ 3·00	+ 3·60
7·5°	— 6·1	—10·1	—12·0	67·5°	+ 6·2	+ 9·1	+12·0
127·5	— 5·4	— 8·7	—10·4	187·5	+ 6·5	+10·7	+12·8
247·5	— 5·7	— 9·7	—11·3	307·5	+ 6·3	+ 9·9	+12·1
	— 5·73	— 9·50	—11·23		+ 6·33	+ 9·90	+12·30
15°	— 9·7	—15·6	—18·7	75°	+10·0	+16·0	+19·3
135	— 9·7	—15·4	—18·8	195	+10·7	+17·4	+21·0
255	—10·0	—15·3	—19·3	315	+ 9·9	+16·2	+18·7
	— 9·80	—15·43	—18·93		+10·20	+16·57	+19·70
22·5°	—11·8	—19·4	—23·1	82·5°	+12·6	+20·3	+24·3
142·5	—11·8	—19·3	—23·1	202·5	+12·8	+21·4	+25·3
262·5	—11·7	—19·4	—23·3	322·5	+11·9	+19·4	+23·4
	—11·77	—19·37	—23·17		+12·43	+20·33	+24·33
30°	—12·8	—20·9	—25·0	90°	+12·1	+20·1	+24·5
150	—12.5	—20·7	—25·1	210	+12·9	+21·1	+25·4
270	—12·1	—20·0	—24·4	330	+13·5	+22·4	+26·7
	—12·47	—20·53	—24·83		+12·83	+21·20	+25·53
37·5°	—11·2	—18·1	—21·6	97·5°	+11·9	+19·3	+23·1
157·5	—11·8	—19·5	—23 4	217·5	+11·6	+19·2	+23·0
277·5	—10·9	—17·9	—21·5	337·5	+12·1	+19·5	+23·4
	—11·30	—18·50	—22·17		+11·87	+19·33	+23·17
45°	— 8·2	—13·2	—15·8	105°	+ 7·9	+12·7	+18·4
165	— 8·2	—13·1	—15·6	225	+ 8·7	+14·0	+16·8
285	— 7·6	—12·4	—14·7	345	+ 7·1	+11·4	+13·7
	— 8·00	—12·90	—15·37		+ 7·90	+12·70	+16·30
52·5°	— 3·4	— 5·0	— 6·0	112·5°	+ 4·0	+ 6·6	+ 7·9
172·5	— 3·8	— 6·1	— 7·0	232·5	+ 3·1	+ 5·8	+ 6·9
292·5	— 3·4	— 5·3	— 6·4	352·5	+ 3·3	+ 5·3	+ 6·6
	— 3·53	— 5·47	— 6·47		+ 3·47	+ 5·92	+ 7·13

Tabelle II.

Quarz II.							
	V_1	V_2	V_3		V_1	V_2	V_3
0°	— 2·3	— 3·8	— 4·6	60°	+ 2·2	+ 3·2	+ 3·5
120	— 2·0	— 2·9	— 3·8	180	+ 2·3	+ 3·5	+ 4·2
240	— 2·2	— 3·4	— 4·0	300	+ 2·3	+ 3·4	+ 4·0
	— 2·16	— 3·33	— 4·13		+ 2·27	+ 3·33	+ 3·90
7·5°	— 7·9	—12·7	—14·9	67·5°	+ 6·7	+10·6	+12·9
127·5	— 6·7	—10·6	—12·7	187·5	+ 7·0	+11·3	+13·2
247·5	— 6·0	— 9·8	—12·1	307·5	+ 7·0	+11·2	+13·5
	— 6·88	—11·05	—13·23		+ 6·90	+11·03	+13·20
15°	—11·2	—17·9	—21·1	75°	+ 9·7	+14·5	+18·8
135	—10·4	—16·8	—19·9	195	+10·1	+16·7	+20·3
255	—10·3	—17·0	—20·7	315	+10·2	+16·6	+19·7
	—10·63	—17·23	—20·57		+10·00	+15·93	+19·60
22·5°	—12·0	—19·4	—22·9	82·5°	+12·5	+20·3	+23·7
142·5	—12·2	—20·0	—24·0	202·5	+12·0	+19·8	+23·4
262·5	—12·3	—20·4	—24·7	322·5	+11·8	+19·4	+23·2
	—12·17	—19·93	—23·87		+12·10	+19·83	+23·43
30°	—13·3	—21·3	—24·7	90°	+12·8	+21·0	+24·6
150	—13·2	—20·9	—24·4	210	+12·8	+21·0	+25·1
270	—12·7	—21·0	—25·3	330	+12·5	+20·4	+24·1
	—13·07	—21·07	—24·80		+12·70	+20·80	+24·60
37·5°	—10·6	—16·7	—19·9	97·5°	+10·4	+16·8	+19·9
157·5	—11·1	—17·9	—21·4	217·5	+10·9	+17·5	+20·9
277·5	—11·0	—17·8	—21·4	337·5	+10·8	+17·7	+21·1
	—10·90	—17·47	—20·90		+10·70	+17·30	+20·63
45°	— 7·8	—12·7	—15·3	105°	+ 7·1	+12·0	+14·8
165	— 8·0	—12·8	—15·3	225	+ 7·6	+12·3	+14·7
285	— 7·8	—12·7	—15·2	345	+ 7·5	+12·4	+14·1
	— 7·87	—12·73	—15·27		+ 7·40	+12·23	+14·53
52·5°	— 3·5	— 5·6	— 6·4	112·5°	+ 3·5	+ 5·3	+ 6·3
172·5	— 2·9	— 5·0	— 5·8	232·5	+ 3·6	+ 5·5	+ 6·5
292·5	— 3·0	— 5·5	— 6·7	352·5	+ 2·8	+ 4·4	+ 5·0
	— 3·13	— 5·33	— 6·30		+ 3·30	+ 5·07	+ 6·00

Die Verhältnisse der drei Drucke sind daher:
aus Versuch 1:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = 1 \cdot 923, \quad \frac{Q_3}{Q_2} = 1 \cdot 191, \quad \frac{Q_2}{Q_1} = 1 \cdot 614,$$

aus Versuch 2:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = 1 \cdot 954, \quad \frac{Q_3}{Q_2} = 1 \cdot 199, \quad \frac{Q_2}{Q_1} = 1 \cdot 630,$$

also im Mittel: $1 \cdot 938$, $1 \cdot 195$, $1 \cdot 622$.

Ist die auftretende Spannung beim Drücken dem Drucke proportional, so müssen die entsprechenden Ordinaten der drei Curven dasselbe Verhältniss zeigen wie die Drucke.

Tabelle I und II geben nun den Verlauf der an den zwei Quarzcylindern gefundenen Spannungen, und zwar sind die um 120° von einander abstehenden Druckstellen der Cylindermantelfläche untereinander geschrieben und aus ihnen das Mittel genommen.

Die mit V_1, V_2 und V_3 überschriebenen Rubriken enthalten die, den drei verschiedenen Drucken entsprechenden Spannungen, welche direct in den beobachteten Ausschlägen angegeben sind.

Aus diesen Tabellen folgt: 1. dass sich die Curve auf der Peripherie dreimal wiederholt; 2. dass die positiven und negativen äquidistanten Ordinaten fast gleich gross sind; was bei Quarz II besonders gut stimmt.

Zu diesen Versuchen ist aber Folgendes zu bemerken. Wenn die Luft trocken, der Quarz gut gereinigt und das Elektrometer sammt Leitung gut isolirt ist, so gehen dieselben mit grosser Präcision vor sich. Bei etwas feuchtem Wetter jedoch hat es grosse Schwierigkeit, den Quarz, wenn man ihn auch bei jeder neuen Einstellung frisch reinigt und mit einer eigens hiezu verfertigten Holzzange anfasst, da sich auf dessen Oberfläche sofort Wasserdampf niederschlägt und auch das Elektrometer genügend zu isoliren. Die erhaltenen Ausschläge sind dann immer zu klein und halten sich auch nicht, sondern gehen mehr oder minder rasch zu Null herab. Dies und die Ungenauigkeit der Einstellung des Quarzes in der Presse bedingen die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen.

Tabelle III.

Quarz I.								Mittelwerth			
	V_1	V_2	V_3		V_1	V_2	V_3		V_1	V_2	V_3
0°	−0·50	−0·76	−0·86	60°	+0·59	+0·92	+1·10	0°	0·54	0·89	0·98
7·5	−1·72	−2·75	−3·22	67·5	+1·89	+2·86	+3·45	7·5	1·80	2·80	3·33
15	−2·84	−4·45	−5·48	75	+2·95	+4·77	+5·71	15	2·89	4·61	5·59
22·5	−3·36	−5·60	−6·73	82·5	+3·55	+5·90	+7·04	22·5	3·45	5·75	6·89
30	−3·56	−5·96	−7·17	90	+3·67	+6·15	+7·37	30	3·61	6·05	7·27
37·5	−3·23	−5·34	−6·42	97·5	+3·39	+5·59	+6·72	37·5	3·31	5·46	6·57
45	−2·35	−3·69	−4·42	105	+2·33	+3·64	+4·69	45	2·34	3·66	4·55
52·5	−1·07	−1·64	−1·93	112·5	+1·06	+1·76	+2·12	52·5	1·06	1·70	2·02

Tabelle IV.

Quarz II.								Mittelwerth			
	V_1	V_2	V_3		V_1	V_2	V_3		V_1	V_2	V_3
0°	−0·62	−0·98	−1·21	60	+0·65	+0·98	+1·14	0°	0·63	0·98	1·17
7·5	−2·02	−3·23	−3·91	67·5	+2·03	+3·22	+3·89	7·5	2·02	3·23	3·90
15	−3·11	−5·10	−6·12	75	+2·93	+4·72	+5·83	15	3·02	4·91	5·97
22·5	−3·57	−5·93	−7·07	82·5	+3·55	+5·90	+6·96	22·5	3·56	5·91	7·01
30	−3·85	−6·28	−7·34	90	+3·74	+6·19	+7·28	30	3·79	6·23	7·31
37·5	−3·18	−5·17	−6·22	97·5	+3·12	+5·13	+6·15	37·5	3·15	5·15	6·18
45	−2·32	−3·75	−4·53	105	+2·18	+3·59	+4·31	45	2·25	3·67	4·42
52·5	−0·92	−1·56	−1·81	112·5°	+0·96	+1·49	+1·77	52·5	0·94	1·52	1·79

Die in Tabelle I und II gewonnenen Mittelwerthe sind in Tabelle III und IV in Volt ausgedrückt und in einer dritten Rubrik das Mittel aus den positiven und negativen Ordinaten genommen. Da zufälliger Weise die Theilungen auf beiden Quarzen fast dieselbe Orientirung gegen die elektrischen Axen hatten, so sind die erhaltenen Werthe fast ohne Interpolation vergleichbar. Man sieht, dass beide Quarze, bis auf kleine individuelle Unterschiede, ziemlich gleiche Werthe ergeben. Bei einer späteren optischen Untersuchung zeigte sich auch Quarz I mehr verwachsen als Quarz II, der aber auch nicht fehlerfrei war.

Die Mittelwerthe der Verhältnisse aus den drei Spannungen, welche den drei Drucken Q_1, Q_2 und Q_3 entsprechen, sind:

für Quarz I:

$$\frac{V_3}{V_1} = 1 \cdot 930, \quad \frac{V_3}{V_2} = 1 \cdot 192, \quad \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot 612.$$

für Quarz II:

$$\frac{V_3}{V_1} = 1 \cdot 937, \quad \frac{V_3}{V_2} = 1 \cdot 194, \quad \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot 621,$$

während die Verhältnisse für die angewandten Drucke waren:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = 1 \cdot 938, \quad \frac{Q_3}{Q_2} = 1 \cdot 195, \quad \frac{Q_2}{Q_1} = 1 \cdot 622.$$

Man kann also die Proportionalität der Spannungen mit den Drucken als vollkommen, innerhalb dieser Grenzen, annehmen, wie es auch die Versuche von J. und P. Curie ergaben.

Durch eine mehr geometrische Betrachtung ist man im Stande, die Curve, welche den Verlauf der Spannungen darstellt, mit einer ziemlich grossen Übereinstimmung wiederzugeben. Um die Herleitung besser zu motiviren, will ich auf einen einfacheren Fall zurückgehen, als es die Verhältnisse beim Quarze bieten.

Der Turmalin hat bekanntlich nur eine einzige Richtung, nämlich die der krystallographischen Hauptaxe, in welcher er gedrückt ein Maximum der elektrischen Spannung zeigt. Dies ist also die Richtung der elektrischen Polarität der Molekülle oder eine piëzoelektrische Axe.

Nach Thomson sind die Molekülе eines solchen polaren Krystalles alle nach einer Richtung polarisirt und ihre Wirkung nach Aussen durch eine, an der Oberfläche des Krystalles befindliche Ladung compensirt. Wird nun durch irgend welche Ursachen das dielektrische Moment der Molekülе geändert, so ändert sich auch die Gesammtwirkung der inneren Polarität nach Aussen und es zeigt sich an der Oberfläche des Krystalles freie Elektricität.

In neuerer Zeit ist in einer Arbeit von Schedtler über den Turmalin die elektrische Wirkung als reine Influenzwirkung der polaren Molekülе nach Aussen dargestellt.

Auf welche Art durch Erwärmung und Abkühlung, Dilatation und Compression die Änderung des dielektrischen Momentes der Molekülе hervorgebracht wird, ist in verschiedenen Hypothesen ausgesprochen und ist man von der Erkenntniss des wahren Sachverhaltes gewiss noch ferne. Zur Einkleidung jedoch der experimentellen Thatsachen in Formeln genügt es, eine dem Sachverhalte entsprechende und anschauliche Annahme zu machen. Nimmt man an, dass beim Drucke oder Abkühlung nur die Distanzen der polaren Molekülе geändert werden, so wird ebenfalls das dielektrische Moment derselben geändert. J. und P. Curie[1] vergleichen direct als anschauliches Analogon einen Turmalinkrystall mit einer Zambonischen Säule, wo die einzelnen Elemente durch Luftstrecken getrennt sind. Sie zeigen, dass, wenn diese Distanzen geändert werden, die dadurch hervorgebrachte Änderung der elektromotorischen Kraft, dieser Distanzänderung proportional ist. Aus der folgenden Darstellung wird es auch sofort ersichtlich sein, dass dieselbe auch mit Zugrundelegung des allgemeineren Begriffes des dielektrischen Momentes die gleichen Resultate geliefert hätte und ebenso die auf thermoelektrische Ursachen beruhende Hypothese von P. Duhem[2] dieselbe Behandlung erlaubt. Die hier gemachte Darstellung wurde aber der grösseren Anschaulichkeit und Übersicht wegen gewählt und ist durchaus nicht an eine bestimmte Hypothese gebunden.

---

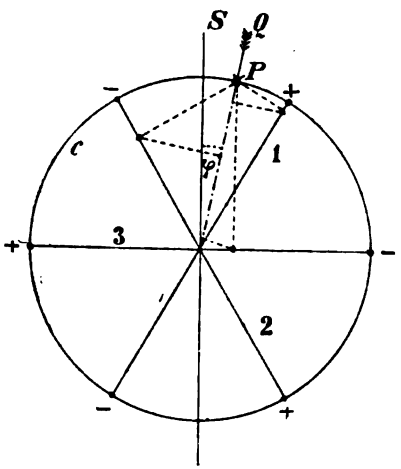
[1] Compt. rend. 92, p. 350.

[2] Journ. de Phys. Série 12. Tome VI.

Die grösste elektrische Wirkung erhält man an einem Turmaline, wenn man ihn in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe drückt. Die Distanzänderung, welche die Moleküle dadurch in dieser Richtung erleiden, wird man innerhalb gewisser Grenzen, dem Drucke proportional setzen können. Drückt man in einer Richtung, welche mit dieser Axe einen bestimmten Winkel einschliesst, so wird man in erster Annäherung, ohne auf die elastischen Verhältnisse genauer einzugehen, die Distanzänderung der Moleküle, welche dadurch in der polaren Axe hervorgerufen wird, der Projection des ausgeübten Druckes in dieser Richtung proportional setzen können.

Beim Quarze haben wir nun nicht eine, sondern drei solche polare Richtungen uns zu denken, deren positive Richtungen Winkel von 120° miteinander einschliessen. Denken wir uns in Fig. 4 unter C den Querschnitt eines Quarzcylinders, dessen Endflächen senkrecht zur Axe geschliffen sind. Die drei mit + und — bezeichneten Durchmesser geben die drei polaren Richtungen an. Q stellt die Richtung eines radial von Aussen ausgeübten Druckes dar, welchen wir uns aus drei Theilen zusammengesetzt denken. Auf jede der drei polaren Axen beziehen wir einen dieser Theile des Druckes und nehmen die in der Axe erzeugte Polarität der Projection dieses Druckes in diese Axe als proportional an.

Fig. 4.



Befindet sich nun an der Druckstelle eine metallische Elektrode, so wird die in ihr influencirte Elektricitätsmenge auch proportional sein der in der polaren Axe erzeugten Polarität, und zwar muss man ebenfalls, wenn die Richtung der polaren Axe mit dem Radius, welcher zur Elektrode gezogen ist, einen Winkel einschliesst, nur die in diesen Radius fallende Componente nehmen.

Zählen wir den Winkel φ, welchen die Druckrichtung mit den polaren Axen bildet, von S aus, d. i. die Normale einer polaren Axe, so drückt sich die gesammte in der Elektrode P influencirte Elektricitätsmenge folgendermassen aus.

In die Polaraxe 1 entfällt ein Druck:

$$p_1 = a \cos(30-\varphi).$$

Die dadurch in P influencirte Elektricitätsmenge ist:

$$v_1 = bp_1 \cos(30-\varphi) = A \cos^2(30-\varphi).$$

Die Polaraxe 2 liefert ebenso

$$v_2 = -A \cos^2(30+\varphi)$$

und die Axe 3 liefert:

$$v_3 = -A \cos^2(90-\varphi).$$

Daher ist:

$$V = v_1+v_2+v_3 = A[\cos^2(30-\varphi)-\cos^2(30+\varphi)-\cos^2(90-\varphi)]$$

oder ausgeführt:

$$V = A\left[\sqrt{\frac{3}{4}} \sin 2\varphi - \sin^2\varphi\right] \qquad 1)$$

Es ist manchesmal bequemer, den Winkel φ von der Polaraxe 1 aus zu zählen; es ist dann in Formel 1 für φ der Winkel $30-\varphi$ zu setzen, dadurch bekommt sie die Gestalt:

$$V = \frac{A}{2}(1-4 \sin^2\varphi) \qquad 2)$$

Da in Wirklichkeit, wenn φ den Winkel von 60° überschreitet, die eine Componente das Zeichen wechselt, $\cos^2$ dies aber nicht thut, so ist Formel 1 nur anwendbar für $0 \leqq \varphi \leqq 60°$ und Formel 2 für $-30° \leqq \varphi \leqq +30°$, was für die Darstellung aber vollkommen genügt.

Um nun diese Formel auf die Beobachtungen anwenden zu können, musste zuerst die Stelle bestimmt werden, wo die Curve die Abscissenaxe schneidet. Diese ergibt sich aus Tabelle III und IV für die drei Drucke durch Interpolation.

Bei Quarz I findet sich:

$2 \cdot 53°$
$2 \cdot 58$
$2 \cdot 45$

also im Mittel: $2 \cdot 52°$.

Bei Quarz II findet sich:

$3 \cdot 01°$
$2 \cdot 94$
$2 \cdot 93$

also im Mittel: $2 \cdot 96°$.

Um soviel liegt die an der Mantelfläche der Cylinder angebrachte Theilung gegen die Richtung der Polaraxen verschoben. Auf diese Nullpunkte wurden alle beobachteten Ordinaten bezogen und zuerst aus jeder Ordinate und dem entsprechenden Werthe von φ die Constante A der Formel berechnet und aus allen diesen Werthen das Mittel genommen. So ergaben sich

für Quarz I die Constanten:

$$A_1 = 7 \cdot 233, \quad A_2 = 11 \cdot 720, \quad A_3 = 13 \cdot 968,$$

für Quarz II die Constanten:

$$A_1 = 7 \cdot 323, \quad A_2 = 11 \cdot 871, \quad A_3 = 14 \cdot 182.$$

Die Verhältnisse derselben ergeben

für Quarz I:

$$\frac{A_3}{A_1} = 1 \cdot 936, \quad \frac{A_3}{A_2} = 1 \cdot 195, \quad \frac{A_2}{A_1} = 1 \cdot 610,$$

für Quarz II:

$$\frac{A_3}{A_1} = 1 \cdot 931, \quad \frac{A_3}{A_2} = 1 \cdot 192, \quad \frac{A_2}{A_1} = 1 \cdot 620.$$

Die Verhältnisse der angewandten Drucke waren aber:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = 1 \cdot 938, \quad \frac{Q_3}{Q_2} = 1 \cdot 195, \quad \frac{Q_2}{Q_1} = 1 \cdot 622.$$

Die Verhältnisse der berechneten Constanten stimmen sogar noch besser mit den Verhältnissen der drei angewandten Drucke

überein als das Mittel aus den beobachteten Ordinatenverhältnissen.

Die mit diesen Constanten berechneten Spannungen sind in Tabelle V den beobachteten gegenübergestellt.

Tabelle V.

Quarz I						
	V_1		V_2		V_3	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
0°	0·00	—	0·00	—	0·00	—
2·52	0·54	0·54	0·87	0·89	1·03	0·98
10·02	1·93	1·80	3·12	2·80	3·81	3·33
17·52	2·94	2·89	4·77	4·61	5·68	5·59
25·02	3·51	3·45	5.68	5·75	6·62	6·89
30·00	3·62	—	5·86	—	6·98	—
32·52	3·59	3·61	5·81	6·05	6·93	7·27
40·02	3·18	3·31	5·15	5·46	6·14	6·57
47·52	2·31	2·34	3·74	3·66	4·45	4·55
55·02	1·03	1·06	1·67	1·70	1·99	2·02
60·00	0·00	—	0·00	—	0·00	—

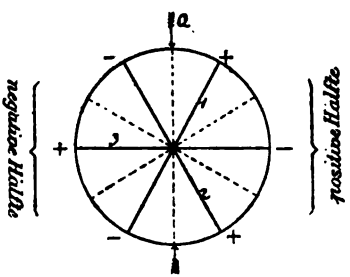
Quarz II						
	V_1		V_2		V_3	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
0·00°	0·00	—	0·00	—	0·00	—
2·96	0·63	0·63	1·03	0·98	1·23	1·17
10·46	2·02	2·02	3·28	3·23	3·92	3·90
17·96	3·02	3·02	4·90	4·91	5·86	5·97
25·46	3·57	3·56	5·79	5·91	6·91	7·01
30·00	3·66	—	5·94	—	7·09	—
32·96	3·62	3·79	5·87	6·23	7·02	7·31
40·46	3·18	3·15	5·15	5·15	6·16	6·18
47·96	2·27	2·25	3·68	3·67	4·39	4·42
55·46	0·96	0·94	1·55	1·52	1·85	1·79
60·00	0·00	—	0·00	—	0·00	—

Auch hier ist die Übereinstimmung bei Quarz II eine bessere. Um den Verlauf der Werthe besser überblicken zu können, sind dieselben auf Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt. Obwohl die hier angewandte Darstellung einer eigentlichen exacten theoretischen Deduction entbehrt und mehr als eine erste rohe Annäherung aufgefasst sein will, so stellt dieselbe die Vorgänge im Quarze doch so dar, dass auch andere Versuche, welche in der Art am Quarze gemacht wurden, durch dieselbe sehr übereinstimmend wiedergegeben werden.

Betrachtet man zum Beispiele die Versuche, welche Röntgen[1] an einer kleinen Quarzkugel gemacht hat.

Versuch 1. „Wurde die Kugel senkrecht zur optischen Axe in der Richtung einer Axe fehlender Piëzoelektricität gedrückt, so theilte sich dieselbe in zwei Hälften, die in ihrer ganzen Ausdehnung elektrisch waren, positiv und respective negativ. Das Zeichen richtet sich nach den Zeichen der auf der betreffenden Hälfte liegenden, der Druckrichtung benachbarten Feldern. Die Maxima der Entwicklung liegen an den Enden einer Axe maximaler Piëzoelektricität, die senkrecht steht zur Druckrichtung."

Fig. 7.



In Fig. 7 ist Q die Druckrichtung, 1, 2, 3 die drei Polaraxen und Axe 3 ist dann jene zur Druckrichtung senkrechte.

Versuch 2. „Die Kugel wurde in der Richtung einer Axe maximaler Piëzoelektricität gedrückt. Sie theilte sich wieder in eine positiv und negativ elektrische Hälfte, und zwar waren die Maxima der Entwicklung an den Enden der gedrückten Axe und die Theilung geschah in einer zur Druckrichtung senkrechten Ebene."

Fig. 8 stellt diesen Versuch dar.

Versuch 3. „Die Kugel wurde in einer Richtung gepresst, welche zwischen einer Axe fehlender Piëzoelektricität und der piëzoelektrischen Axe lag. Auch dann war die Kugel durch

[1] Wied. Ann. Bd. 18, S. 534.

eine durch die Hauptaxe gehende Ebene in zwei entgegengesetzte elektrische Hälften getheilt. Dieselbe war jedoch nicht mehr parallel, wie in Versuch 1, oder senkrecht, wie in Versuch 2, zur Druckrichtung, sondern lag immer in dem spitzen Winkel, welchen die Druckrichtung mit der zweitfolgenden Axe fehlender Piëzoelektricität bildet. Der spitze Winkel zwischen der Druckrichtung und der Halbirungsebene war desto kleiner, je näher die Druckrichtung der Axe fehlender Piëzoelektricität lag. Änderte man von einem Versuche zum andern die Druckrichtung in der Weise, dass man mit der Richtung der Axe maximaler Piëzoelektricität anfing und mit der Richtung der nächsten Axe fehlender Piëzoelektricität aufhörte, so änderte sich die Lage der die Kugel halbirenden Ebene durch Drehung um die Hauptaxe um einen Winkel von 90°.

Fig. 8.

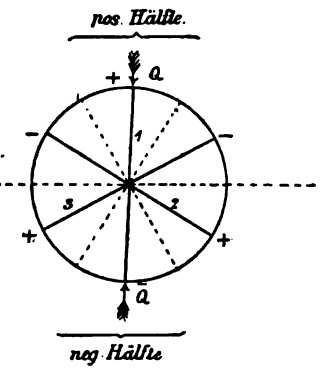
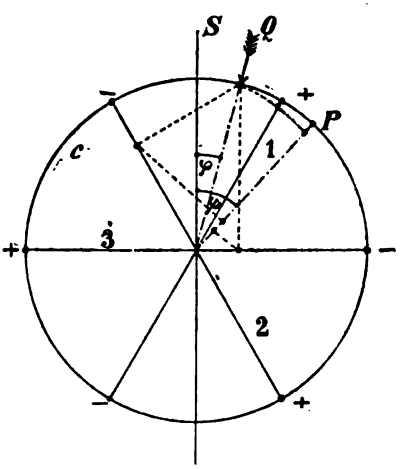


Fig. 9.



Wirkte der Druck in einer Richtung, welche den Winkel zwischen einer Axe maximaler und fehlender Piëzoelektricität gerade halbirte, so machte die Halbirungsebene mit der Druckrichtung einen Winkel, der von 45° nicht viel abwich. Eine genaue Bestimmung desselben war mit den angewandten Apparaten nicht möglich."

Um die obige Ableitung auf diese Versuche anwenden zu können, muss eine kleine Erweiterung gemacht werden. Es war vorausgesetzt, dass die influencirte Metallelektrode sich auch an der Druckstelle befinde. Nun soll dieselbe an einer beliebigen Stelle liegen.

Der Einfachheit halber betrachten wir nur einen Schnitt der Kugel senkrecht zur Hauptaxe. Es sei dies wieder *C* (Fig. 9), 1, 2, 3 die drei Richtungen der polaren Axen (an der Kugel drei Ebenen), φ der Winkel der Druckrichtung mit *S* und ψ der Winkel, um welchen die Elektrode von *S* absteht.

Dann ist wieder die in der Richtung 1 zur Geltung kommende Druckcomponente:

$$p_1 = a \cos(30-\varphi)$$

und die in *P* hervorgerufene Elektricität:

$$\begin{aligned} v_1 &= bp_1 \cos(\psi-30) \\ &= A \cos(30-\varphi) \cos(\psi-30) \end{aligned}$$

von 2 wird ebenso geliefert:

$$v_2 = -A \cos(30+\varphi) \cos(\psi+30)$$

und von 3 kommt:

$$v_3 = -A \cos(90-\varphi) \cos(90-\psi),$$

daher die Summe:

$$V = v_1+v_2+v_3$$

$$= A[\cos(30-\varphi)\cos(\psi-30) - \cos(30+\varphi)\cos(\varphi+30) - \sin\varphi\sin\psi]$$

oder ausgeführt:

$$V = A\left[\sqrt{\frac{3}{4}}\sin(\varphi+\psi) - \sin\varphi\sin\psi\right] \qquad 3)$$

Befindet sich die Elektrode an der Druckstelle, so ist $\psi = \varphi$ und die Formel geht in Formel 1 über.

Wenden wir nun Formel 3 auf die vorstehenden drei Versuche an.

Versuch 1. Hier ist $\varphi = 0°$ zu setzen. Dann ist:

$$V = \sqrt{\frac{3}{4}} A \sin\psi \qquad 4)$$

Die Spannung verläuft also von der Druckstelle aus, wo $\psi = 0$ ist, dem $\sin\psi$ proportional, erreicht für $\psi = 90°$, das ist am Endpunkte der polaren Axe 3 ihren Maximalwerth, und

nimmt dann wieder bis $\psi = 180°$ bis zur Null ab. Auch das Zeichen der positiven und negativen Hälfte ist in der Formel gegeben.

Versuch 2. Hier ist $\varphi = 30°$ zu setzen. Dadurch wird:

$$V = \frac{A}{2} \cos(\psi - 30°) \qquad 5)$$

Zählen wir den Winkel ψ nicht von S aus, sondern von der Druckrichtung selbst, so haben wir für ψ zu setzen $\psi + 30°$, dadurch wird Formel 5) zu:

$$V = \frac{A}{2} \cos\psi \qquad 6)$$

Die Maximalwerthe liegen also an den Druckstellen und nehmen von da an stetig ab. Es wird ferners, wie verlangt, die obere Hälfte der Kugel positiv, die untere negativ und die Halbirungsebene steht senkrecht zur Druckrichtung.

Versuch 3. Die Kugel wird an einem beliebigen, zwischen S und der Axe 1 gelegenen Punkt gedrückt. $\varphi = \varphi_0$.

$$V = A\left[\sqrt{\frac{3}{4}} \sin(\varphi_0 + \psi) - \sin\varphi_0 \sin\psi\right] \qquad 6)$$

Um die Lage der Halbirungsebene zu bestimmen, hat man den Werth von ψ zu suchen, für welchen $V = 0$ ist.

Dies tritt ein, wenn:

$$\sqrt{\frac{3}{4}} \sin(\varphi_0 + \psi) = \sin\varphi_0 \sin\psi$$

daraus folgt:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{\sqrt{\frac{3}{4}} \cos\varphi_0}{\sin\varphi_0 - \sqrt{\frac{3}{4}} \cos\varphi_0} \qquad 7)$$

Die in Versuch 1 und 2 enthaltenen Fälle folgen natürlich auch aus Formel 7. Sie gibt für $\varphi_0 = 0$, $\psi = 0$ und für $\varphi_0 = 30$; $\psi = -60°$ und $+120°$. Um die Lage der Halbirungsebene von der Druckrichtung aus gezählt zu haben, ist von ψ der Winkel φ_0

abzuziehen. Sei dieser Winkel α, so ist $\alpha = \psi - \varphi_0$. Also für Versuch 1 ist $\alpha = 0$, für Versuch 2 ist $\alpha = -90$ und $+90$. Hat φ wie in Versuch 3 einen Werth zwischen 0 und 30°, so liegt α zwischen 0 und $-90°$ oder respective zwischen $+180°$ und $+90°$. Folgende Tabelle gibt den Verlauf der Lage dieser Halbirungsebene für mehrere Werthe von φ_0:

φ_0	ψ	α
0°	0·00°, +180·00°	0·00°, +180·00°
5	− 5·56 +174·44	−10·56 +169·44
10	−12·50 +167·50	−22·50 +157·50
15	−21·30 +158·70	−36·30 +143·70
20	−32·10 +147·90	−52·10 +127·90
25	−45·37 +134·63	−70·37 +109·63
30	−60·00 +120·00	−90·00 + 90·00

Es fällt auf, dass für $\varphi_0 = 15°$ nicht wie es ungefähr aus den Versuchen folgte, $\alpha = -45°$ oder 135° sich ergibt, sondern ein um 8·7° verschiedener Werth. Um soviel könnte der Versuch nicht unsicher sein, wohl aber kann die Einstellung des Winkels φ_0 unsicher genug sein, um eine so grosse Differenz hervorzubringen. Man kann ja aus der Formel sehr leicht umgekehrt rechnen, unter welchem Werthe φ_0 muss man drücken damit α den Werth −45° oder 135° annimmt.

Es muss also sein:

$$\alpha = \psi - \varphi_0 = 135° \text{ oder } \psi = 135° + \varphi_0$$

daher:

$$\operatorname{tg}(135° + \varphi_0) = \frac{\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \varphi_0}{\sin \varphi_0 - \sqrt{\frac{3}{4}} \cos \varphi_0}$$

Wenn man dies ausführt, so erhält man eine Gleichung für φ_0 und zwar ist:

$$\operatorname{tg}^2 \varphi_0 - \frac{2 + 2\sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} \operatorname{tg} \varphi_0 + \frac{\sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} = 0 \qquad 8)$$

daraus folgen zwei Werthe für φ_0 und zwar $\varphi_0 = 17 \cdot 85°$ und $\varphi_0 = 87 \cdot 15°$. Es ist der erste Werth zu wählen, da φ überhaupt zwischen 0 und 60° liegen muss. Dieser weicht um nicht ganz 3° von der Mitte zwischen der Axe fehlender Piëzoelektricität und der nächsten Polaraxe ab. Da die bei den Versuchen verwendete Kugel einen Radius von 1·5 Ctm. hatte, so betragen 3° nicht einmal ganz 0·8 Mm., um wie viel die Einstellung der Druckstellen sehr leicht unsicher gewesen sein kann.

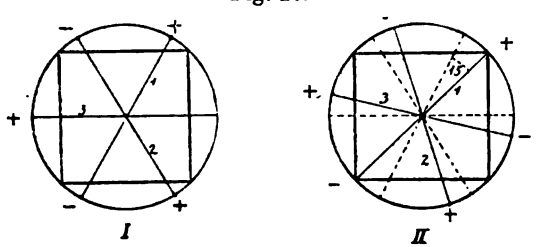
Man kann also mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass die Versuche von Röntgen durch diese Formel sehr gut wiedergegeben werden.

b) Absolute Messungen.

Durch die bisherigen Versuche war der Verlauf der Spannungen, wie sie auf den zwei Quarzcylindern auftraten und dadurch die Lage der drei Axen maximaler Piëzoelektricität festgestellt. Nun sollte die Elektricitätsmenge, welche eine bestimmt orientirte, gedrückte Quarzplatte zu liefern im Stande ist, absolut bestimmt werden.

Dazu wurden die beiden Cylinder in ganz bestimmter Weise zu quadratischen Prismen abgeschliffen und zwar Quarz I so, dass das eine Seitenflächenpaar senkrecht zu einer Axe maximaler Piëzoelektricität stand, daher war das andere Flächenpaar senkrecht zu einer Richtung fehlender Piëzoelektricität. Quarz II hingegen wurde so abgeschliffen, dass seine Seitenflächen gegen die Orientirung von Quarz I um 15° gedreht erscheinen. Fig. 10 stellt diese beiden Lagen dar.

Fig. 10.



Wäre diese Orientirung beim Schleifen wirklich genau getroffen worden, so hätte Quarz I den Maximal- und Nullwerth,

Quarz II aber auf allen Flächen denselben Werth geben müssen, da für die Stelle von 15°, 105°, 195° und 285° die Curve gleich grosse Ordinaten hat. In Wirklichkeit war diess aber nicht erreicht und wäre es auch sehr schwierig gewesen, diese Orientirung nach der auf den Cylindermantelflächen angezeichneten Graduirung so genau zu treffen. Mit Hilfe aber der vorherbestimmten Spannungscurve und der theoretischen Formel hat es keine Schwierigkeit, die wirklich eingetroffene Orientirung ziemlich genau zu bestimmen.

An der Presse wurden nun die schmalen Stahlbacken gegen ebengeschliffene breite Stahlplatten ausgetauscht. Die obere war wieder isolirt, während die untere zur Erde abgeleitet wurde und längs ihrer Mitte auf einer Stahlschneide, die im Hebelarme an der Stelle der früheren Stahlbacke eingelassen war, sass, so dass der Druck, der sich auf der ganzen gedrückten Fläche vertheilt, genau gemessen werden konnte. Durch diese Änderung an der Presse war das Verhältniss der Hebelarme etwas geändert worden. Es wurden daher die von der Presse ausgeübten Drucke neu gemessen und fand sich:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = 1 \cdot 947, \quad \frac{Q_3}{Q_2} = 1 \cdot 195, \quad \frac{Q_2}{Q_1} = 1 \cdot 633.$$

Quarz I zeigte sich bei der Untersuchung als gut orientirt, denn das zu einer Axe fehlender Piëzoelektricität senkrecht stehende Flächenpaar gab unsicher positive, bald negative kleine Ausschläge, je nachdem der Quarz etwas schief gezogen oder gespannt in der Presse lag.

Es war daher zu erwarten, dass das andere Flächenpaar den positiven und negativen Maximalwerth ergeben werde. Vier Versuche, die an verschiedenen Tagen, mit jedesmal neu geaichtem Elektrometer und unter sehr verschiedenen Feuchtigkeitsgraden der Luft gemacht wurden, ergaben folgende Werthe:

	V_1	V_2	V_3
1. Fläche des + Max.	+14·82	+24·82	+30·30
„ „ — Max.	—14·75	+25·00	—30.20
Mittel	14·75	24·91	30·25 Scalenth.
oder	5·07	8·27	9·81 Volt.
2. Fläche des + Max.	+12·55	+21·06	+26·13
„ „ — Max.	—12·65	—21·80	—26·40
Mittel	12·60	21·43	26·26 Scalenth.
oder	4·63	7·74	9·35 Volt.
3. Fläche des + Max.	+14·60	+24·55	+29·90
„ „ — Max.	—14·05	—23·50	—28·50
Mittel	14·32	24·02	29·20 Scalenth.
oder	4·94	7·91	9·33 Volt.
4. Fläche des + Max.	+14·60	+24·75	+30·35
„ „ — Max.	—14·45	—24·80	—30·20
Mittel	14·52	24·77	30·27 Scalenth.
oder	4·87	7·93	9·44 Volt.

Das Gesammtmittel aus diesen vier Versuchen ergibt:

$$V_1 = 4{\cdot}88, \quad V_2 = 7{\cdot}96, \quad V_3 = 9{\cdot}48.$$

Das Verhältniss dieser Spannungen ist dann:

$$\frac{V_3}{V_2} = 1{\cdot}943, \quad \frac{V_3}{V_2} = 1{\cdot}191, \quad \frac{V_2}{V_1} = 1{\cdot}631$$

und das der Drucke war:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = 1{\cdot}947, \quad \frac{Q_3}{Q_2} = 1{\cdot}194, \quad \frac{Q_2}{Q_1} = 1{\cdot}633.$$

Also wieder vollkommene Proportionalität der Spannungen mit dem Drucke.

Nicht so gut orientirt zeigte sich Quarz II, denn die beiden Flächenpaare ergaben stark differirende Werthe. Jedoch aus dem Verhältnisse dieser beiden Werthe und mit Hilfe der

Spannungscurve kann man bestimmen, um wieviel die Orientirung von der vorausgesetzten abweicht.

Die Mittel aus drei Versuchen ergaben:

für das Flächenpaar a: $V_1 = 4 \cdot 09$, $V_2 = 6 \cdot 59$, $V_3 = 7 \cdot 92$ Volt,
„ „ „ b: $V_1 = 2 \cdot 91$, $V_2 = 4 \cdot 65$, $V_3 = 5 \cdot 54$ Volt.

Das Mittel aus den Verhältnissen der Spannungen ist dann:

$$\frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot 922, \quad \frac{V_3}{V_2} = 1 \cdot 197, \quad \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot 605.$$

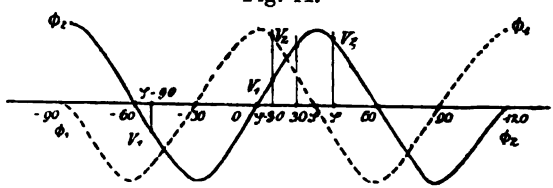
Hier stimmen die Werthe etwas weniger gut mit den Druckverhältnissen.

Da die beiden gedrückten Flächenpaare aufeinander senkrecht stehen, so liegen die Werthe der zugehörigen Spannungen in der Spannungscurve immer um 90° von einander entfernt.

Ist

$$V_2 = A\left[\sqrt{\frac{3}{4}} \sin 2\varphi - \sin^2\varphi\right]$$

Fig. 11.



die im absteigenden Theile der Curve gelegene Spannung, welche z. B. zum Flächenpaare b gehört, so ist die dem Flächenpaare a zugehörige Spannung bei φ—90° zu finden. Dies ist aber dem absoluten Werthe nach auch die in φ—30° befindliche Spannung. Wir erhalten dieselbe daher, wenn wir in V_2 statt φ, φ—30° einsetzen. Dies ergiebt, wie früher erwähnt, Formel 2.

Also ist:

$$V_1 = \frac{A}{2}(1 - 4 \sin^2\varphi)$$

Aus dem beobachteten Verhältnisse $v = \frac{V_1}{V_2}$ dieser beiden Spannungen der Flächenpaare a und b kann man daher den zugehörigen Werth von φ rechnen.

Es ist also:

$$v = \frac{1-4\sin^2\varphi}{\sqrt{3}\sin 2\varphi - 2\sin^2\varphi} \qquad 9)$$

Dies ergibt für φ eine Gleichung vierten Grades:

$$16(v^2-v+1)\sin^4\varphi - 4(3v^2-v+2)\sin^2\varphi + 1 = 0 \qquad 10)$$

Nach $\sin\varphi$ aufgelöst erhält man:

$$\sin\varphi = \pm\sqrt{\frac{3v^2-v+2 \pm \sqrt{3v^2(3v^2-2v+3)}}{8(v^2-v+1)}} \qquad 11)$$

Da φ an die Bedingung geknüpft ist, dass es wegen Formel 1 und 2 zwischen 0 und $+30°$ liegen muss, so ist von den doppelten Vorzeichen beim ersten Paare das $+$, beim zweiten Paare das $-$ Zeichen zu nehmen.

Aus der graphischen Darstellung ist es sehr übersichtlich, welche Werthe v durchläuft, wenn φ von 0 bis 30° wächst. Denn in Fig. 11 stellt sich Φ_2, welches die Werthe von V_2 enthält, als Curve dar, die im Nullpunkte beginnt, während Φ_1, welches die Werthe von V_1 darstellt, um 30° gegen die negative Seite verschoben erscheint. Die zu demselben Werthe φ gehörigen Ordinaten liegen dann übereinander.

Für $\varphi = 0$ ist $\Phi_1 =$ Maximum, $\Phi_2 = 0$ daher $v = +\infty$
„ $\varphi = 15°$ „ $\Phi_1 = \Phi_2$ $\Phi_2 = \Phi_1$ „ $v = 1$
„ $\varphi = 30°$ „ $\Phi_1 = 0$ $\Phi_2 =$ Maximum, daher $v = 0$.

Diese Werthe erhält man auch für φ, wenn man in Formel 11 für v die entsprechenden Werthe setzt.

Im vorliegenden Falle war nun das Verhältniss der von den zwei Flächenpaaren gelieferten Spannungen für die drei angewandten Drucke:

$$\frac{V_{1a}}{V_{1b}} = 1\cdot406, \quad \frac{V_{2a}}{V_{2b}} = 1\cdot417, \quad \frac{V_{3a}}{V_{3b}} = 1\cdot430.$$

also im Mittel: $v = 1\cdot418$.

Dazu liefert Formel 11 den Werth $\varphi = 11°40'12''$.

Also eine Abweichung von der verlangten Orientirung um $3°19'48''$. Da der Cylinder einen Durchmesser von ungefähr 1·5 Ctm. hatte, so war dies ein Fehler an der Peripherie von

circa 0·4 Mm., was bei der Ungenauigkeit der Theilung selbst sehr leicht möglich war.

Wenn das Flächenpaar *b* die Ordinaten an der Stelle $\varphi_b = 11°40' 12''$ lieferte, so finden sich dem absoluten Werthe nach Ordinaten des Flächenpaares *a* an der von $\varphi = 15°$ nach rechts liegenden Seite ebenso weit abstehenden Stelle $\varphi_a = 18°19' 48''$ als φ_b von $\varphi = 15°$ nach links absteht.

Wir können daher die von Quarz I erhaltenen Maximalwerthe auch an Quarz II berechnen, denn zu $\varphi_b = 11°40' 12''$ gehören die Spannungen: V_1 2·91, $V_2 = 4·65$, $V_3 = 5·54$ und zu $\varphi_a = 18°19'48''$ gehören: $V_1 = 4·09$, $V_1 = 6·59$, $V_3 = 7·92$.

Aus Formel:

$$V = A\left(\sqrt{\frac{3}{4}}\sin 2\varphi - \sin^2\varphi\right)$$

folgt, indem man aus φ_a und φ_b mit den zugehörigen V die Constante A gerechnet hat, für $\varphi = 30°$ der Maximalwerth, und zwar:

	V_1	V_2	V_3
aus *a*	4·89	7·88	9·47
aus *b*	4·82	7·69	9·17
Quarz I gab	4·88	7·96	9·48

also eine sehr gute Übereinstimmung. Das Mittel ist:

$$V_1 = 4·863, \quad V_2 = 7·847, \quad V_3 = 9·373.$$

Dividirt man die erhaltenen Spannungen durch den jedesmal angewandten Druck in Kilogrammen, so erhält man die per Kilo gelieferte Spannung.

Es ergibt sich dann:

$$\frac{V_1}{Q_1} = 0·7920$$

$$\frac{V_2}{Q_2} = 0·7855$$

$$\frac{V_3}{Q_3} = 0·7878$$

also im Mittel: $= 0·78843$ Volt.

Um aus diesen Messungen die wirklich gelieferte Elektricitätsmenge berechnen zu können, muss noch die Capacität jener Metalltheile bekannt sein, auf welchen diese Spannung geherrscht hat. Es waren dies die isolirte obere Stahlplatte der Presse, der Knopf des Elektrometers mit daran hängendem Goldblatte und der Verbindungsdraht zwischen Presse und Elektrometer. Diese Capacität wurde mit der eines Plattencondensators verglichen, dessen Capacität gerechnet werden konnte. Zu diesem Vergleiche wurde das Goldblattelektrometer selbst verwendet und wurden Versuche mit zwei verschiedenen Distanzen der Platten des Condensators gemacht.

Der Condensator hatte kreisrunde gleichgrosse Platten und wurde daher die Kirchhoff'sche Formel:

$$q = \frac{R^2}{4a} + \frac{R}{4\pi}\left[\lg \frac{16\pi(a+b)}{ea^2} + \frac{b}{a}\lg\frac{a+b}{b} + 2\right]$$

angewandt.

Darin bedeutet:

$R = 8{\cdot}0058$ Ctm. den Radius
$b = 0{\cdot}3$ Ctm. die Dicke und,
$a = 0{\cdot}3741$ Ctm. und $0{\cdot}5147$ Ctm. den Abstand

} der Platten.

Daraus folgt die Capacität des Condensators für die zwei verschiedenen Abstände zu:

$$q_1 = 43{\cdot}269 \text{ Ctm. und}$$
$$q_2 = 31{\cdot}712 \text{ Ctm.}$$

Der Vergleich der gesuchten Capacität C mit diesen zwei berechneten ergab die Verhältnisse:

$$\frac{q_1}{C} = 1{\cdot}8, \text{ daraus folgt: } C = 24{\cdot}05 \text{ Ctm.}$$

und

$$\frac{q_2}{C} = 1{\cdot}4, \text{ daraus folgt: } C = 22{\cdot}70 \text{ Ctm.}$$

also im Mittel: $C = 23{\cdot}37$ Ctm.

Da die Capacität in elektrostatischem Masse gemessen ist, so muss noch das Potential in diesem Masse ausgedrückt werden,

also die 0·78843 Volt durch 3×10^{10} dividirt werden. Das Product aus Potential und Capacität gibt dann die gesuchte Elektricitätsmenge, im elektrostatischen Masse gemessen.

Die von dem Quarze in der Richtung einer piëzoelektrischen Axe beim Drucke von 1 Kgr. gelieferte Elektricitätsmenge ergibt sich daher zu:

$$E = 0 \cdot 06142 \ (C.\ G.\ S.)$$

In den Versuchen von J. und P. Curie ist angegeben, dass die, von einer von einem Kilo gedrückten Quarzplatte, gelieferte Elektricitätsmenge im Stande war, eine Kugel von 16·6 Ctm. Radius auf das Potential eines Daniell's zu laden, das heisst $E = 0 \cdot 062$ gefunden wurde, was mit obigem Resultate sehr gut übereinstimmt.

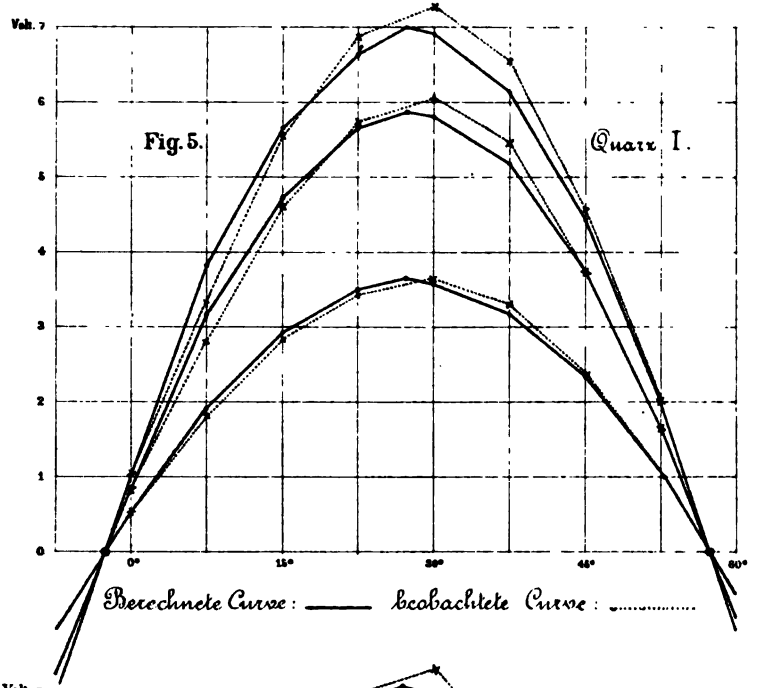


Fig. 5. Quarz I.

Berechnete Curve: ——— beobachtete Curve: .....

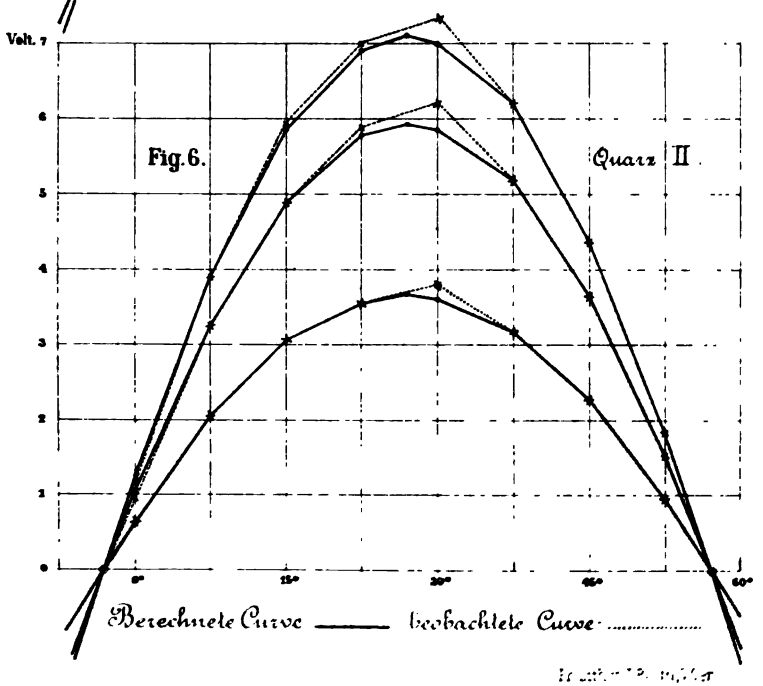


Fig. 6. Quarz II.

Berechnete Curve ——— beobachtete Curve .....

Über windschiefe Determinanten.

Von F. Mertens.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1887.)

Die Determinante eines Elementensystems

$$\begin{matrix} a_{11}\, a_{12} & \cdot\ \cdot\ \cdot & a_{1n} \\ a_{21}\, a_{22} & \cdot\ \cdot\ \cdot & a_{2n} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & & \\ a_{n1}\, a_{n2} & \cdot\ \cdot\ \cdot & a_{nn}, \end{matrix} \qquad 1)$$

in welchem

$$a_{ii} = 0 \qquad a_{ki} = -a_{ik},$$

oder eines sogenannten windschiefen Elementensystems ist bekanntlich,[1] wenn n gerade ist, das Quadrat einer ganzen ganzzahligen Function der Elemente

$$\begin{matrix} a_{12}\, a_{13} & \cdot\ \cdot\ \cdot & a_{1n} \\ a_{23} & \cdot\ \cdot\ \cdot & a_{2n} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & & \\ & & a_{n-1n}. \end{matrix} \qquad 2)$$

Der Zweck der folgenden Zeilen ist eine directe Darstellung der genannten Determinante als Quadrat.

1.

Die Determinante, welche aus dem Coëfficientensystem von n linearen Formen

$$\begin{aligned} y_1 &= a_1x_1 + a_2x_2 + \cdot\ \cdot\ \cdot + a_nx_n \\ y_2 &= b_1x_1 + b_2x_2 + \cdot\ \cdot\ \cdot + b_nx_n \\ &\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ y_n &= e_1x_1 + e_2x_2 + \cdot\ \cdot\ \cdot + e_nx_n \end{aligned}$$

[1] Cayley, Crelle's Journ. Bd. 32.

der Veränderlichen

$$x_1, x_2, \ldots x_n$$

gebildet ist, werde mit

$$\begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \ldots & y_n \\ x_1 & x_2 & \ldots & x_n \end{pmatrix}$$

und die Determinante

$$\begin{pmatrix} x_\alpha & x_\beta & \ldots & x_\nu \\ x_1 & x_2 & \ldots & x_n \end{pmatrix}$$

zur Abkürzung mit $(\alpha\beta\ldots\nu)$ bezeichnet. Das Symbol $(\alpha\beta\ldots\nu)$ in welchem $\alpha, \beta, \ldots\nu$ Zahlen der Reihe

$$1, 2, \ldots n \qquad 3)$$

sind, stellt hienach eine einfache Zahl dar, und zwar die Null, wenn $\alpha, \beta, \ldots\nu$ nicht alle untereinander verschieden sind, und die positive oder negative Einheit, wenn $\alpha, \beta, \ldots\nu$ eine Permutation erster beziehungsweise zweiter Classe bilden.

Jedes Glied der Determinante A des Elementensystems 1) kann auf die Form

$$(\alpha\beta\ldots\nu)(\alpha'\beta'\ldots\nu')\, a_{\alpha\alpha'} a_{\beta\beta'} \ldots a_{\nu\nu'}$$

und zwar auf $n!$ verschiedene Weisen gebracht werden, da die Reihenfolge etwa der ersten Stellenzeiger in seinen Elementen $a_{\alpha\alpha'}, a_{\beta\beta'}, \ldots$ auf $n!$ Arten gewählt werden kann. Man hat daher

$$n!A = \Sigma(\alpha\beta\ldots\nu)(\alpha'\beta'\ldots\nu') a_{\alpha\alpha'} a_{\beta\beta'} \ldots a_{\nu\nu'},$$

in welcher Summe jeder der Stellenzeiger

$$\alpha, \beta, \ldots\nu, \alpha', \beta', \ldots\nu' \qquad 4)$$

alle Werthe 3) zu durchlaufen hat.

Da in einem windschiefen System jedes Element bei der Vertauschung seiner Stellenzeiger sein Vorzeichen wechselt, so ergeben sich aus der vorstehenden Gleichung, indem man nach und nach α und α', β und β', $\ldots\nu$ und ν' auf alle möglichen Weisen vertauscht, 2^n Summenausdrücke

$$n!A = \Sigma(\alpha\beta\ldots\nu)(\alpha'\beta'\ldots\nu') a_{\alpha\alpha'} a_{\beta\beta'} \ldots a_{\nu\nu'}$$

$$n!\,A = -\Sigma(\alpha'\beta \ \ldots\ \nu)(\alpha\beta' \ldots \nu')\,a_{\alpha\alpha'}a_{\beta\beta'}\ldots a_{\nu\nu'}$$
$$n!\,A = -\Sigma(\alpha\beta' \ldots \nu)(\alpha'\beta \ldots \nu')\,a_{\alpha\alpha'}a_{\beta\beta'}\ldots a_{\nu\nu'}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

für $n!A$, welche addirt zu der Gleichung

$$n!\,2^n A = \Sigma C_{\alpha\beta\ldots\nu,\,\alpha'\beta'\ldots\nu'}\,a_{\alpha\alpha'}a_{\beta\beta'}\ldots a_{\nu\nu'} \qquad 5)$$

führen, wo der Coëfficient

$$C_{\alpha\beta\ldots\nu,\,\alpha'\beta'\ldots\nu'} = (\alpha\beta\ldots\nu)(\alpha'\beta'\ldots\nu') - (\alpha'\beta\ldots\nu)(\alpha\beta'\ldots\nu') - (\alpha\beta'\ldots\nu)(\alpha'\beta\ldots\nu') + (\alpha'\beta'\ldots\nu)(\alpha\beta\ldots\nu') - \ldots$$

alle Glieder umfasst, welche aus dem Producte $(\alpha\beta\ldots\nu)(\alpha'\beta'\ldots\nu'$ durch alle möglichen Vertauschungen von α und α', β und β', ... ν und ν' und Vorsetzung des Vorzeichens + oder — hervorgehen, je nachdem die Anzahl der Vertauschungen eine gerade oder ungerade war.

Zur Umformung dieses Coëfficienten kann eine Identität dienen, welche an sich nicht ohne Interesse ist. Dieselbe geht aus der Entwickelung der Determinante Δ des Elementensystems

$$\begin{matrix} b_1^{(1)}\,b_2^{(1)}\ldots b_n^{(1)} & c_1^{(1)}\,c_2^{(1)}\ldots c_n^{(1)} \\ b_1^{(2)}\,b_2^{(2)}\ldots b_n^{(2)} & c_1^{(2)}\,c_2^{(2)}\ldots c_n^{(2)} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ b_1^{(2n)}\,b_2^{(2n)}\ldots b_n^{(2n)} & c_1^{(2n)}\,c_2^{(2n)}\ldots c_n^{(2n)} \end{matrix} \qquad 7)$$

nach dem Laplace'schen Satze und zwar nach den Determinanten der n ersten und n letzten Spalten hervor. Setzt man allgemein

$$b_1^{(i)}x_1 + b_2^{(i)}x_2 + \ldots + b_n^{(i)}x_n = y_i$$
$$c_1^{(i)}x_1 + c_2^{(i)}x_2 + \ldots + c_n^{(i)}x_n = z_i,$$

so wird nach dem genannten Satze

$$\Delta = \Sigma \pm \begin{pmatrix} y_\lambda\,y_\mu \ldots y_\rho \\ x_1\,x_2 \ldots x_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} z_{\lambda'}\,z_{\mu'} \ldots z_{\rho'} \\ x_1\,x_2 \ldots x_n \end{pmatrix};$$

$\lambda, \mu, \ldots\ldots \rho$ durchlaufen alle Combinationen n-ter Classe der Stellenzeiger

$$1, 2, \ \ldots\ 2n,$$

$\lambda', \mu' \ldots \rho'$ bilden die jedesmalige Ergänzungscombination und das Vorzeichen $\pm$ richtet sich nach dem des Gliedes

$$\pm b_1^{(\lambda)} b_2^{(\mu)} \ldots b_n^{(\rho)} \quad c_1^{(\lambda')} c_2^{(\mu')} \ldots c_n^{(\rho')}$$

der Determinante Δ. Man theile die Glieder dieser Entwickelung in zwei Gruppen, je nachdem in der Combination $\lambda, \mu \ldots \rho$ Stellenzeiger vorkommen, welche die Differenz n aufweisen, oder nicht, und nenne dieselben P und Q, so dass

$$\Delta = P + Q. \tag{8}$$

Die zweite Gruppe umfasst alle Ausdrücke, welche aus dem Determinantenproducte

$$\begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \cdots & y_n \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_{n+1} & z_{n+2} & \cdots & z_{2n} \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix}$$

hervorgehen, wenn man die Stellenzeiger 1 und $n+1$, 2 und $n+2$, ... n und $2n$ auf alle möglichen Weisen vertauscht und das Resultat mit dem Vorzeichen + oder — versieht, je nachdem die Anzahl der Vertauschungen eine gerade oder ungerade war.

Die erste Gruppe kann selbständig als Inbegriff derjenigen Glieder von Δ definirt werden, welche gleichzeitig Coëfficienten von y_1 und y_{n+1}, oder auch von y_2 und y_{n+2}... oder endlich von y_n und y_{2n} enthalten. Man kann hienach

$$\begin{aligned} P = {} & \Sigma b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} \partial b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})}} \\ & - \Sigma b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})} b_{\beta}^{(\mathfrak{b})} b_{\beta'}^{(n+\mathfrak{b})} \frac{\partial^4 \Delta}{\partial b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} \partial b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})} \partial b_{\beta}^{(\mathfrak{b})} \partial b_{\beta'}^{(n+\mathfrak{b})}} \\ & + \ldots \\ & + (-1)^{\frac{n}{2}-1} \Sigma b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})} \ldots b_{\varepsilon}^{(\mathfrak{e})} b_{\varepsilon'}^{(n+\mathfrak{e})} \frac{\partial^n \Delta}{\partial b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} \partial b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})} \ldots \partial b_{\varepsilon}^{(\mathfrak{e})} \partial b_{\varepsilon'}^{(n+\mathfrak{e})}} \end{aligned} \tag{9}$$

setzen, wenn in der ersten Summe $\mathfrak{a}$, α, α' alle Werthe 3), in der zweiten $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ alle Combination zweiter Classe der Zahlen 3) und α, α', β, β' diese Zahlen selbst u. s. f., in der letzten $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, ...$\mathfrak{e}$ alle Combinationen $\frac{n}{2}^{\text{ter}}$ Classe der Zahlen 3) und jeder der

Stellenzeiger $\alpha, \alpha', \ldots \varepsilon, \varepsilon'$ diese Zahlen selbst durchlaufen. Als Beweis dieser Gleichung genügt die Feststellung, dass jedes Glied von Δ, welches zugleich zu P gehört, zwar in mehreren der vorstehenden Summenausdrücke auftreten kann, nach gehöriger Zusammenziehung jedoch genau den Gesammtcoëfficienten 1 erhält. Ein solches Glied enthält nach der Annahme k Elementenpaare von der Form

$$b_{\alpha}^{(a)}\, b_{\alpha'}^{(n+a)} \qquad b_{\beta}^{(b)}\, b_{\beta'}^{(n+b)} \ldots\ldots,$$

wo k wenigstens $= 1$ 'ist, und kommt demnach in jedem der Bestandtheile

$$b_{\alpha}^{(a)}\, b_{\alpha'}^{(n+a)} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial b_{\alpha}^{(a)} \partial b_{\alpha'}^{(n+a)}}, \qquad b_{\beta}^{(b)}\, b_{\beta'}^{(n+b)} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial b_{\beta}^{(b)} \partial b_{\beta'}^{(n+b)}} \ldots$$

$$b_{\alpha}^{(a)}\, b_{\alpha'}^{(n+a)}\, b_{\beta}^{(b)}\, b_{\beta'}^{(n+b)} \frac{\partial^4 \Delta}{\partial b_{\alpha}^{(a)} \partial b_{\alpha'}^{(n+a)} \partial b_{\beta}^{(b)} \partial b_{\beta'}^{(n+b)}} \ldots$$

. . . . . .

von Δ einmal und daher in dem ersten der in der Darstellung von P auftretenden Summenausdrücke mit dem Coëfficienten k, in dem zweiten mit dem Coëfficienten $-\frac{k(k-1)}{1.2}$, in dem dritten mit dem Coëfficienten $\frac{k(k-1)(k-2)}{1.2.3}$ u. s. f. vor; sein Gesammtcoëfficient ist sonach:

$$k - \frac{k(k-1)}{1.2} + \frac{k(k-1)(k-2)}{1.2.3} - \ldots = 1-(1-1)^k = 1.$$

Über den letzten Summenausdruck der Identität 9) ist überdies zu bemerken, dass alle Glieder desselben, welche einer und derselben Combination $a, b, \ldots . e$ von $\frac{n}{2}$ Stellenzeigern entsprechen, der Gleichung

$$\frac{\partial^n \Delta}{\partial b_{\alpha}^{(a)} \partial b_{\alpha'}^{(n+a)} \ldots \partial b_{\varepsilon}^{(e)} \partial b_{\varepsilon'}^{(n+e)}} = (\alpha\alpha' \ldots \varepsilon\varepsilon') \frac{\partial^n \Delta}{\partial b_1^{(a)} \partial b_2^{(n+a)} \ldots \partial b_{n-1}^{(e)} \partial b_n^{(n+e)}}$$

zufolge in das eine

$$\frac{\partial^n \Delta}{\partial b_1^{(\mathfrak{a})} \partial b_2^{(n+\mathfrak{a})} \ldots \partial b_{n-1}^{(\mathfrak{e})} \partial b_n^{(n+\mathfrak{e})}} \cdot \Sigma(\alpha\alpha' \ldots \varepsilon\varepsilon') \, b_{\alpha}^{(\mathfrak{a})} b_{\alpha'}^{(n+\mathfrak{a})} \ldots b_{\varepsilon}^{(\mathfrak{e})} b_{\varepsilon'}^{(n+\mathfrak{e})}$$

$$= \begin{pmatrix} y_{\mathfrak{a}} & y_{n+\mathfrak{a}} & \cdots & y_{\mathfrak{e}} & y_{n+\mathfrak{e}} \\ x_1 & x_2 & \cdots\cdots & & x_n \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial^n \Delta}{\partial b_1^{(\mathfrak{a})} \partial b_2^{(n+\mathfrak{a})} \ldots \partial b_{n-1}^{(\mathfrak{e})} \partial b_n^{(n+\mathfrak{e})}}$$

zusammengefasst werden können; bezeichnen aber $\mathfrak{a}', \mathfrak{b}', \ldots \mathfrak{e}'$ die $\frac{n}{2}$ Stellenzeiger, welche $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \ldots \mathfrak{e}$ zu $1, 2, \ldots n$ ergänzen, so ergänzen

$$\mathfrak{a}', \; n+\mathfrak{a}', \; \mathfrak{b}', \; n+\mathfrak{b}', \; \ldots \; \mathfrak{e}', \; n+\mathfrak{e}'$$

die n Stellenzeiger

$$\mathfrak{a}, \; n+\mathfrak{a}, \; \mathfrak{b}, \; n+\mathfrak{b}, \; \ldots \; \mathfrak{e}, \; n+\mathfrak{e}$$

zu $1, 2, \ldots 2n$ und man hat

$$\frac{\partial^n \Delta}{\partial b_1^{(\mathfrak{a})} \partial b_2^{(n+\mathfrak{a})} \ldots \partial b_{n-1}^{(\mathfrak{e})} \partial b_n^{(n+\mathfrak{e})}} = (-1)^{\frac{n}{2}} \begin{pmatrix} z_{\mathfrak{a}'} & z_{n+\mathfrak{a}'} & \cdots & z_{\mathfrak{e}'} & z_{n+\mathfrak{e}'} \\ x_1 & x_2 & \cdots\cdots & & x_n \end{pmatrix}.$$

Hienach nimmt der in Rede stehende Summenausdruck die Gestalt

$$- \sum \begin{pmatrix} y_{\mathfrak{a}} & y_{n+\mathfrak{a}} & \cdots & y_{\mathfrak{e}} & y_{n+\mathfrak{e}} \\ x_1 & x_2 & \cdots\cdots & & x_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_{\mathfrak{a}'} & z_{n+\mathfrak{a}'} & \cdots & z_{\mathfrak{e}'} & z_{n+\mathfrak{e}'} \\ x_1 & x_2 & \cdots\cdots & & x_n \end{pmatrix} \qquad 10)$$

an, wo die Summation sich auf alle Combinationen $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \ldots \mathfrak{e}$ $\frac{n^{\text{ter}}}{2}$ Classe der Stellenzeiger 3) bezieht und $\mathfrak{a}', \mathfrak{b}', \ldots \mathfrak{e}'$ die jedesmalige Ergänzungscombination bilden.

Setzt man nun allgemein $c_{ik} = b_{ik}$ oder

$$z_1 = y_1 \;\; z_2 = y_2 \;\; \ldots \;\; z_{2n} = y_{2n},$$

so verschwindet Δ und alle seine Differentialcoëfficienten bis zur n—2ten Ordnung, da alle diese Ausdrücke Determinanten von höherer als der $n$ten Ordnung des Elementensystems 7) sind und aus diesem Grunde wenigstens zwei identische Spalten enthalten müssen, und P reducirt sich auf den Werth, welchen die Summe 10) annimmt.

Man hat daher nach 8) die Identität:

$$\begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \cdots & y_n \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_{n+1} & y_{n+2} & \cdots & y_{2n} \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} y_{n+1} & y_2 & \cdots & y_n \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_1 & y_{n+2} & \cdots & y_{2n} \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix} - \cdots$$

$$= \Sigma \begin{pmatrix} y_\alpha y_{n+\alpha} & \cdots & y_\varepsilon y_{n+\varepsilon} \\ x_1 x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_{\alpha'} y_{n+\alpha'} & \cdots & y_{\varepsilon'} y_{n+\varepsilon'} \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{pmatrix}.$$

Aus derselben ergibt sich der Coëfficient 6), wenn man

$$y_1 = x_\alpha \quad y_2 = x_\beta \ldots y_n = x_\nu \quad y_{n+1} = x_{\alpha'} \quad y_{n+2} = x_{\beta'} \ldots y_{2n} = x_{\nu}$$

setzt, unmittelbar in der Form

$$C\alpha\beta\ldots\nu,\ \alpha'\beta'\ldots\nu' = (\alpha\alpha'\beta\beta'\ldots\varepsilon\varepsilon')(\varkappa\varkappa'\lambda\lambda'\ldots\nu\nu') + \\ + (\alpha\alpha'\beta\beta'\ldots\varkappa\varkappa')(\varepsilon\varepsilon'\lambda\lambda'\ldots\nu\nu') + \ldots,$$

wo die Glieder der rechten Seite allen möglichen $\dfrac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!\left(\frac{n}{2}\right)!}$ Zerlegungen der n Zahlenpaare

$$\alpha\alpha',\ \beta\beta',\ \ldots\ \nu\nu' \qquad 11)$$

in zwei Gruppen von je $\frac{n}{2}$ Zahlenpaaren entsprechen. Setzt man diesen Werth von $C\alpha\beta\ldots\nu,\ \alpha'\beta'\ldots\nu'$ in die Summe 5) ein, so zerfällt dieselbe in $\dfrac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!\left(\frac{n}{2}\right)!}$ Summen von der Form

$$\Sigma(\alpha\alpha'\ldots\varepsilon\varepsilon')(\varkappa\varkappa'\ldots\nu\nu')a_{\alpha\alpha'}\ldots a_{\varepsilon\varepsilon'}a_{\varkappa\varkappa'}\ldots a_{\nu\nu'},$$

deren jede ein und zwar ein und dasselbe Quadrat ist; es ist nämlich

$$\Sigma(\alpha\alpha'\ldots\varepsilon\varepsilon')(\varkappa\varkappa'\ldots\nu\nu')a_{\alpha\alpha'}\ldots a_{\nu\nu'} = \\ = \Sigma(\alpha\alpha'\ldots\varepsilon\varepsilon')a_{\alpha\alpha'}\ldots a_{\varepsilon\varepsilon'} \times \Sigma(\varkappa\varkappa'\ldots\nu\nu')a_{\varkappa\varkappa'}\ldots a a_{,\nu'}$$

und

$$\Sigma(\varkappa\varkappa'\ldots\nu\nu')a_{\varkappa\varkappa'}\ldots a_{,\nu\nu'} = \Sigma(\alpha\alpha'\ldots\varepsilon\varepsilon')a_{\alpha\alpha'}\ldots a_{\varepsilon\varepsilon'},$$

weil alle Stellenzeiger 4) dieselben Werthe durchlaufen; überdies ergeben alle anderen Summen aus dem letztgenannten Grunde dasselbe Quadrat, da sie sich nur durch eine Vertauschung der Zahlenpaare 11) unterscheiden.

Man hat daher:

$$n!\,2^n A = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!\left(\frac{n}{2}\right)!}\,(\Sigma(\alpha\alpha'\ldots\varepsilon\varepsilon')\,a_{\alpha\alpha'}\ldots a_{\varepsilon\varepsilon'})^2. \qquad 12)$$

Wenn aber die Stellenzeiger $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \ldots \varepsilon, \varepsilon'$ alle Werthe 3) durchlaufen, so sind in der Summe

$$\Sigma(\alpha\alpha'\beta\beta'\ .\ .\ .\ \varepsilon\varepsilon')\,a_{\alpha\alpha'}\,a_{\beta\beta'}\ .\ .\ .\ a_{\varepsilon\varepsilon'} \qquad 13)$$

nur diejenigen Glieder von Null verschieden, in welchen die Werthe der genannten Stellenzeiger eine Permutation der Zahlen 3) bilden. Zieht man ferner alle Werthsysteme dieser Stellenzeiger in Betracht, in welchen die aus dem Werthe des ersten und zweiten, aus dem Werthe des dritten und vierten, u. s. f., aus dem Werthe des $n-1^{\text{ten}}$ und n^{ten} Stellenzeigers bestehenden Zahlenpaare dieselben sind, wenn man von ihrer Reihenfolge und der Reihenfolge der beiden in ihnen enthaltenen Zahlen absieht, so entsprechen allen diesen $\left(\frac{n}{2}\right)!\ 2^{\frac{n}{2}}$ Werthsystemen Glieder, welche sich nur der Form nach unterscheiden und alle durch dasjenige unter ihnen ersetzt werden können, welches die einfachste Form hat, für welches nämlich

$$\begin{gathered}\alpha < \alpha'\ \beta < \beta'\ .\ .\ .\ \varepsilon < \varepsilon' \\ \alpha < \beta < \ .\ .\ .\ < \varepsilon\end{gathered} \qquad 14)$$

ist. Beschränkt man daher die Summe 13) auf alle $1.3.5\ldots(n-1)$ Zerlegungen der Stellenzeiger 3) in $\frac{n}{2}$ Zahlenpaare

$$\alpha\alpha'\quad \beta\beta'\ .\ .\ .\ \varepsilon\varepsilon',$$

welche den Bedingungen 14) genügen, und setzt in diesem Sinne

$$\Sigma(\alpha\alpha'\beta\beta'\ldots\varepsilon\varepsilon')\,a_{\alpha\alpha'}\,a_{\beta\beta'}\ldots a_{\varepsilon\varepsilon'} = B,$$

so wird die Summe 13) $= 2^{\frac{n}{2}}\left(\frac{n}{2}\right)!\,B$ und man erhält aus 12)

$$A = B^2. \qquad 15)$$

2.

Wird der Ausdruck B als bekannt vorausgesetzt, so kann man unter Zuhilfenahme seiner Eigenschaft identisch zu verschwinden, wenn für alle Werthe von p

$$a_{kp} = a_{ip}$$

gesetzt wird, die Identität 15) auch auf folgende Art beweisen.

Die erwähnte Eigenschaft folgt daraus, dass einerseits die das Element a_{ik} enthaltenden Glieder durch das Nullsetzen des letzteren unmittelbar fortfallen, und anderseits von den übrigen Gliedern je zwei einander aufheben, welche zwei Zerlegungen der Stellenzeiger 3) in Zahlenpaare entsprechen, die sich nur durch Vertauschung der mit i und k zu Paaren verbundenen Stellenzeiger p, q unterscheiden; zwei solche Glieder haben ursprünglich die Form

$$(ipkg \ldots) La_{ip} a_{kq} \quad (iqkp \ldots) La_{iq} a_{kp},$$

wo L das Product der übrigen Elemente oder nach Umständen die Einheit bezeichnet und gehen in die entgegengesetzt gleichen Ausdrücke

$$(ipkq \ldots) La_{ip} a_{iq} \quad (iqkp \ldots) La_{iq} a_{ip}$$

über.

Es sei R der Ausdruck, welcher aus den $n(2n-1)$ Elementen

$$\begin{array}{l} a_{12}\, a_{13} \ldots a_{1n}\, a_{1n+1} \quad \ldots a_{12n} \\ \quad a_{23} \ldots a_{2n}\, a_{2n+1} \ldots a_{22n} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad a_{2n-1\,2n} \end{array}$$

nach demselben Gesetze gebildet ist, wie B aus den Elementen 2,) und R_0 der Inbegriff derjenigen Glieder von R, in welchen kein Element vorkommt, dessen beide Stellenzeiger $> n$ sind. Man hat denn:

$$R = R_0 + \sum a_{n+\alpha\, n+\alpha'} \frac{\partial R}{\partial a_{n+\alpha\, n+\alpha'}} - \sum a_{n+\alpha\, n+\alpha'} a_{n+\beta\, n+\beta'} \frac{\partial^2 R}{\partial a_{n+\alpha\, n+\alpha'} \partial a_{n+\beta\, n+\beta'}} \qquad 16)$$

$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots +$$

$$+ (-1)^{\frac{n}{2}-1} \sum a_{n+\alpha\, n+\alpha'} \ldots a_{n+\varepsilon\, n+\varepsilon'} \frac{\partial^{\frac{n}{2}} R}{\partial a_{n+\alpha\, n+\alpha'} \ldots \partial a_{n+\varepsilon\, n+\varepsilon'}};$$

die erste Summe bezieht sich auf alle aus den Stellenzeigern 3) zu bildenden Zahlenpaare $\alpha\alpha'$, in welchen $\alpha < \alpha'$, die zweite auf alle Gruppen von zwei aus denselben Zahlen zu bildenden Zahlenpaaren $\alpha\alpha'$ und $\beta\beta'$, in welchen $\alpha < \alpha'$, $\beta < \beta'$, $\alpha < \beta$, und welche keine Zahl gemein haben u. s. f. Es genügt festzustellen, dass jedes Glied von R entweder in R_0 steht, oder aber, wenn es k-Elemente a_{pq} enthält, in welchen p und $q > n$ sind, in der ersten Summe k-mal, in der zweiten negativ $\frac{k(k-1)}{1.2}$-mal u. s. f. und sonach in allen zusammen mit dem Coëfficienten

$$k - \frac{k(k-1)}{1.2} + \ldots = 1$$

vorkommt.

Setzt man nun allgemein

$$a_{i\, n+k} = a_{ik} \qquad a_{i+n\, k+n} = a_{ik}, \tag{17}$$

so verschwinden R und alle seine Differentialquotienten bis zur Ordnung $\frac{n}{2}-1$. Zieht man nämlich den Differentialquotienten

$$\frac{\partial^{\frac{n}{2}-m} R}{\partial a_{n+\alpha\, n+\alpha'} \ldots \partial a_{n+\delta\, n+\delta'}} \tag{18}$$

in Betracht, so können $\alpha, \alpha', \ldots \delta, \delta'$, nicht alle Zahlen der Reihe 3) erschöpfen und man kann daher in dieser Reihe eine Zahl ρ finden, welche von $\alpha, \alpha', \ldots \delta, \delta'$, verschieden ist. R verschwindet dann schon, wenn für alle Werthe von p

$$a_{\rho p} = a_{n+\rho\, p}$$

gesetzt wird. Dasselbe gilt nun auch von dem Ausdruck 18), da die Elemente, nach welchen differenziirt wird, von dieser Substitution nicht betroffen werden. Sonach verschwindet dieser Ausdruck umso mehr für die Annahme 17). Ferner geht

$$R_0 = \Sigma(1(n+\alpha)\, 2(n+\beta) \ldots n(n+\nu))\, a_{1\, n+\alpha}\, a_{2\, n+\beta} \ldots a_{n\, n+\nu}$$

der Gleichung

$$(1(n+\alpha)\,2(n+\beta)\ldots n(n+\nu)) = (-1)^{\frac{n}{2}}(12\ldots n(n+\alpha)(n+\beta)\ldots)$$
$$= (-1)^{\frac{n}{2}}(\alpha\,\beta\,\ldots\,\nu)$$

zufolge in

$$(-1)^n \Sigma(\alpha\beta\ldots\nu)a_{1\alpha}a_{2\beta}\ldots a_{n\nu} = (-1)^{\frac{n}{2}}A$$

über. Endlich ist

$$\frac{\partial^{\frac{n}{2}}R}{\partial a_{n+\alpha\ n+\alpha'}\ldots\ \partial a_{n+\varepsilon\ n+\varepsilon'}} = \Sigma(\lambda\lambda'\mu\mu'\ldots\rho\rho'(n+\alpha)(n+\alpha')\ldots)a_{\lambda\lambda'}a_{\mu\mu'}\ldots a_{\rho\rho}$$

der Gleichung

$$(\lambda\lambda'\,\mu\mu'\ldots(n+\alpha)(n+\alpha')\ldots) = (\lambda\lambda'\,\mu\mu'\ldots\rho\rho')(\alpha\alpha'\ldots\varepsilon\varepsilon')$$

zufolge

$$= (\alpha\alpha'\,\beta\beta'\,\ldots\,\varepsilon\varepsilon')\,\Sigma(\lambda\lambda'\mu\mu'\ldots\rho\rho')a_{\lambda\lambda'}a_{\mu\mu'},\ldots a_{\rho\rho'}$$
$$= (\alpha\alpha'\,\beta\beta'\ldots\varepsilon\varepsilon')B,$$

und die letzte Summe in 16) geht in

$$(-1)^{\frac{n}{2}-1}B\Sigma(\alpha\alpha'\beta\beta'\ldots\varepsilon\varepsilon')a_{\alpha\alpha'}a_{\beta\beta'}\ldots a_{\varepsilon\varepsilon'} = (-1)^{\frac{n}{2}-1}B^2$$

über. Sonach ergibt sich aus 16)

$$A = B^2.$$

Bemerkung zu der Abhandlung: „Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit.“

Von Prof. Dr. A. Wassmuth und Dr. C. A. Schilling.

Von E. Warburg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1887.)

In einer Nachschrift zu der im Titel genannten Arbeit[1], welche mir erst kürzlich zu Gesicht kam, sagt Herr Wassmuth: „Es war somit nicht zulässig, wenn Warburg und Hönig[2] für die Grundformel die Form

$$dQ = dU - \mu dx$$

annahmen und hieraus den unrichtigen Schluss zogen, dass die ungleiche Magnetisirbarkeit des Eisens bei verschiedenen Temperaturen auf die Wärmeerzeugung beim Magnetisiren keinen wesentlichen Einfluss ausübe.“

Nach Herrn Wassmuth müsste in der obigen Gleichung $xd\mu$ für μdx stehen.

Die Gleichung, welche meiner Entwicklung a. a. O. zu Grunde liegt, lautet in der Bezeichnung des Herrn Wassmuth:

$$dU = dQ - \mu dx$$

und die Richtigkeit dieser Gleichung erhellt aus folgender Betrachtung.

Auf einen unendlich dünnen geraden Draht aus weichem Eisen wirke eine longitudinale magnetisirende Kraft x, deren Werth über den Draht hin constant sei, und welche wir uns der Anschaulichkeit halber durch permanente Magnete hervorgebracht

---

[1] Diese Berichte Bd. 94, S. 280, 1886.

[2] Wied. Ann. Bd. 20, S. 830, 1883.

denken wollen. Es sei z. B. der Draht in die Halbirungslinie des Winkels α zwischen den Axen zweier gleicher permanenter Magnete gebracht, welche, sowie der Draht, unendlich kurz seien gegen ihren mittleren Abstand vom Draht[1]. Der Zustand dieses Systems werde nun verändert, indem durch Änderung von α die Kraft x geändert und ausserdem dem Draht Wärme (Q) von aussen zugeführt wird. Energie (U) wird dem System dabei nur in Form von Wärme und derjenigen Arbeit geliefert, welche zum Drehen der Magnete, dass heisst zur Veränderung von x durch äussere Kräfte aufgewendet wird; andere Quellen von Energie sind nicht vorhanden. Der Werth der von den äusseren Kräften geleisteten Arbeit ist für eine unendlich kleine Zustandsänderung $-\mu dx$; man hat daher die Gleichung

$$dU = dQ - \mu dx$$

deren Richtigkeit zu beweisen war.

Ist der Draht nicht unendlich dünn, so ist in dieser Gleichung unter μ die Componente des magenetischen Moments nach der Richtung von x zu verstehen.

Auf S. 290 ihrer Abhandlung sagen die Herren Verfasser, indem sie eine andere Arbeit[2] von mir citiren:

„In einigen Fällen wird in der That $\int \mu dx$ als Arbeit für die Lagenänderung gefunden, dieselbe aber unrichtig als „Magnetisirungsarbeit" bezeichnet."

Ich weiss nicht, ob die Herren mich hierdurch einer weiteren Unrichtigkeit zeihen wollen; indessen habe ich den Ausdruck Magnetisirungsarbeit niemals gebraucht und meine Entwicklungen in den citirten Aufsätzen stehen zu der von den Herrn Verfassern als Magnetisirungsarbeit bezeichneten Grösse in keiner Beziehung.

---

[1] Vergl. Warburg, Wied. Ann. Bd. 13, 143, 1881.

[2] Wied. Ann. 13, 141, 1881.

Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen.

Von Prof. **Ludwig Boltzmann** in Graz,
w. M. k. Akad.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Eine aus den Principien der mechanischen Wärmelehre abgeleitete Theorie der thermoelektrischen Phänomene wurde bekanntlich zuerst von Clausius[1] und Thomson[2] begründet und durch Budde[3] weiter entwickelt. (Vergl. auch einen Vortrag Taits[4].) Während aber Thomson (vgl. dessen zuletzt citirte Abhandlung S. 220 und 221) seine Theorie zwar als sehr wahrscheinlich bezeichnet, aber doch klar ausspricht, dass dieselbe eine hypothetische ist und nicht mit Nothwendigkeit aus dem zweiten Hauptsatze folgt (gleicher Ansicht ist le Roux[5]), glaubt Budde (II. Abhandlung S. 683) beweisen zu können, dass der thermoelektrische Process an sich umkehrbar und derart von der Wärmeleitung unabhängig sei, dass in seiner Theorie von dieser ganz abgesehen werden könne. Wenn während eines einzigen unendlich kleinen Zeitmomentes der thermoelektrische Process ohne die mindeste Wärmeleitung vor sich gehen könnte, so würde allerdings folgen, dass für diesen Moment die von Budde mit $\frac{dQ_1}{T}$ bezeichnete Grösse ein vollständiges Diffe-

---

[1] Clausius, Pogg. Ann. XC, S. 513, 1853; 139, S. 230, 150 8. 230, 1874; mech. Wärmelehre 2. B. Beh. d. Elektr. S. 170 u. 335.

[2] Thomson, Edinb. proc. 15. Dec. 1851, Edinb. trans. 21, 1, p. 123, 1854; phil. trans. 3. p. 661, 1856 und 1875 phil. mag. (4). 11 p. 214 und 281, 1856.

[3] Budde, Pogg. Ann. 153, S. 343, 1874; Wied. Ann. 21, S. 277, 1884; 30, S. 664, 1887.

[4] Tait, Pogg. Ann. 152, S. 427, 1874.

[5] Le Roux, Ann. d. chimie (4), 10, p. 241, 1867.

rential sein muss und würde dies für einen beliebigen Zeitmoment gelten, so müsste auch $\int \frac{dQ_1}{T} = 0$ sein. Der innige Zusammenhang zwischen Wärme- und Elektricitätsleitung macht es jedoch wahrscheinlich, dass auch nicht für einen einzigen Zeitmoment thermoelektrische Wirkung ohne Wärmeleitung möglich ist.

Die Verknüpfung der Wärmeleitung mit der Theorie der Thermoelektricität wäre dann eine viel innigere, als z. B. mit der Theorie der Dampfmaschine. Auch die letztere kann freilich nicht ohne Wärmeverluste durch Leitung, Strahlung, Reibung der Räder etc. arbeiten; allein es lässt sich doch keine bestimmte Grenze angeben, unter welche das Verhältniss dieser Verluste zur Gesammtleistung der Maschine durch passende Wahl der Dimensionen, des einhüllenden Materiales etc. nicht herabgedrückt werden könnte. In der Theorie der Thermoelektricität dagegen ist die Angabe einer unteren Grenze für die Verluste durch Wärmeleitung möglich, da diese mit dem Materiale der wirkenden Körper selbst nothwendig verknüpft sind. Daher scheint mir der Versuch einer Theorie, welche beide Phänomene als nothwendig mit einander verknüpft betrachtet, gerechtfertigt. Schon F. Kohlrausch[1] spricht diese Ansicht aus, ohne jedoch ihren mathematisch formulirten Ausdruck in seine Theorie der Thermoelektricität aufzunehmen.

Die Clausius-Thomson-Budde'sche Theorie ist so schön in sich abgeschlossen, dass die Möglichkeit ihrer vollständigen Übereinstimmung mit den Thatsachen nicht geleugnet werden kann. Eine andere Frage aber ist die, ob ihre strenge Richtigkeit aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie mit Nothwendigkeit folgt. Letzteres ist, wie ich glaube, nicht der Fall, und nur das Experiment wird entscheiden können, ob die genannte Theorie exact richtig ist oder vielleicht nur angenähert, wie z. B. der Thomson'sche Satz über den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente und der Wärmetönung ihrer chemischen Processe, bei welchen Phänomenen auch die einfachste Annahme, dass jedesmal die gesammte chemische Wärme in

[1] Kohlrausch, Pogg. Ann. 156, S. 601, 1875; Gött. Nachr. 1874, S. 65. Wied. Ann. 23, S. 477, 1884.

elektrische Energie verwandelt wird, in der Natur im Allgemeinen nicht zutrifft.

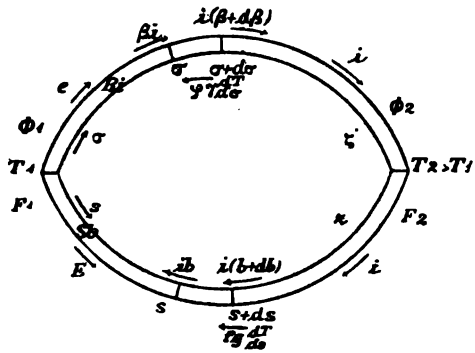
Da die bisherigen Theorien der thermoelektrischen Erscheinungen hier eine bedeutende Verallgemeinerung erfahren sollen, so ist damit nothwendig eine gewisse Unbestimmtheit verknüpft, und es wäre die Möglichkeit einer noch grösseren Verallgemeinerung nicht völlig ausgeschlossen. Ich will daher das Hauptgewicht nicht darauf legen, die grösstmögliche Allgemeinheit der Formeln anzustreben, sondern vielmehr so strenge wie möglich nachzuweisen, dass die hier entwickelten Formeln, welche jedenfalls weit allgemeiner als die Thomson-Budde'schen sind, weder mit den Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie, noch sonst mit einem bekannten physikalischen Principe im Widerspruche stehen, dass also die Thomson-Budde'schen Formeln keine nothwendige Consequenz der mechanischen Wärmetheorie sind.

Wir betrachten zunächst ein einfaches Thermoelement, gebildet aus zwei Metallen, welche wir, um die Begriffe zu fixiren, Wismuth und Antimon nennen wollen (Fig. 1). Die eine Löthstelle habe die absolute Temperatur T_1, die andere T_2, und es sei $T_2 > T_1$. Die Längenelemente ds im Antimon und $d\sigma$ im Wismuth zählen wir in der Richtung der wachsenden Temperaturen von der ersten gegen die zweite Löthstelle, also dem Sinne des in beiden Metallen fliessenden Wärmestromes entgegen. Im Wismuth ist dies die Richtung des vom Elemente selbst erregten positiven thermoelektrischen Stromes, im Antimon dagegen die entgegengesetzte. Die Längen s und σ von der ersten Löthstelle an gezählt, sollen als die Abscissen einer Stelle im Wismuth oder Antimon bezeichnet werden, wenn sie auch auf einem krummen oder geradgebrochenen Wege fortschreiten. Das ganze Element werde von einem elektrischen Strome i durchflossen, welchem wir das positive Zeichen geben, wenn er die Richtung des vom Elemente selbst erregten Thermostromes hat, also im Wismuth von der ersten gegen die zweite Löthstelle im Sinne der wachsenden σ fliesst. Derselbe kann aber auch durch äussere elektromotorische Kräfte mitbedingt werden.

Wir nehmen mit Thomson als durch die Erfahrung genügend festgestellt an, dass die in einem bestimmten Systeme geweckte

elektromotorische Kraft blos von der Temperatur der Löthstellen, also nicht von der Art und Weise abhängt, wie die Temperatur längs des Drahtes von dem heissen gegen das kalte Ende hin absinkt; ferner dass alle Metalle eine thermoelektrische Spannungsreihe bilden, derart, dass die elektromotorische Kraft einer aus beliebigen Metallen gebildeten Thermokette gleich ist einer Summe, in welcher jedes Metall ein Glied liefert, das nur von seiner Beschaffenheit und den beiden Temperaturen seiner Enden abhängt.

Fig. 1.



Dann wird zunächst an der Berührungsstelle zweier beliebiger Metalle eine thermoelektromotorische Kraft thätig sein können, welche die Differenz zweier je einem der Metalle eigenthümlicher Functionen der Temperatur ist. Die elektromotorische Kraft, welche an der zweiten der in Fig. 1 gezeichneten Löthstellen die Elektricität in dem Sinne zu treiben sucht, in welchem wir den Strom i positiv zählen, also vom Wismuth zum Antimon, sei

$$F(T_2) - \Phi(T_2) = F_2 - \Phi_2;$$

die elektromotorische Kraft, welche ebenfalls in der Richtung von i an der ersten Löthstelle wirkt, ist

$$\Phi(T_1) - F(T_1) = \Phi_1 - F_1.$$

Ausserdem sei in jedem Elemente ds eine elektromotorische Kraft $f(T)\,dT$ thätig, welche die Elektricität im Sinne der abnehmenden Temperaturen, also im Sinne des Wärmestromes zu treiben sucht. Dann ist die ganze elektromotorische Kraft, welche

im Antimondrahte selbst ihren Sitz hat, und in der Richtung von i wirkt

$$\int_{T_1}^{T_2} f dT.$$

Dieselbe Bedeutung, welche die Function $f(T)$ für Antimon hat, habe die Function $\varphi(T)$ für Wismuth, so dass in einem Längenelemente des Wismuth in der Richtung des Wärmestromes die elektromotorische Kraft $\varphi . dT$ wirke. Dann ist die elektromotorische Kraft, welche im Verlaufe des Wismuthdrahtes der Fig. 1 in der Richtung von i wirkt:

$$-\int_{T_1}^{T_2} \varphi dT.$$

Wir lassen es vorläufig vollkommen unentschieden, ob dieselbe daher rührt, dass die Wärme, wie Kohlrausch annimmt, Elektricität mit sich zieht, oder dass, wie Clausius annimmt, zwei verschieden warme Theile desselben Metalles wie zwei verschiedene Metalle bei ihrer Berührung thermoelektromotorisch wirken; oder endlich, dass die Elektricität in verschiedenen Metallen und in verschieden warmen Theilen desselben Metalles eine verschiedene specifische Energie besitzt.

Nach dem Obigen ist die gesammte elektromotorische Kraft des in Fig. 1 dargestellten Thermoelementes, welche die positive Elektricität in der Richtung zu treiben sucht, in welcher i positiv gezählt wird

$$e = F_2 - \Phi_2 - F_1 + \Phi_1 + \int_{T_1}^{T_2} f dT - \int_{T_1}^{T_2} \varphi dT. \qquad 1)$$

[Wir gelangen von dieser allgemeinen Formel sofort zur Form, in welcher Budde die Thomson'sche Theorie darstellt, wenn wir den Clausius'schen Satz anwenden, dass die von der Wärme geleistete Arbeit der absoluten Temperatur proportional ist. Seien $\varkappa$ und ζ die betreffenden Proportionalitätsfactoren, so werden $T\varkappa$ und $T\zeta$ die Spannungen sein, welche dem Antimon, respective Wismuth bei der Temperatur T zukommen. An der zweiten Löthstelle der Fig. 1 stösst bei der Temperatur T_2 ein Metall mit dem Proportionalitätsfactor $\varkappa_2$ an eines mit dem Pro-

portionalitätsfactor ζ_2, daher ist die elektromotorische Kraft daselbst

$$F_2 - \Phi_2 = T_2(z_2 - \zeta_2) \qquad 2)$$

Ebenso wird

$$F_1 - \Phi_1 = T_1(z_1 - \zeta_1) \qquad 3)$$

In dem Querschnitte des Antimonstabes, dessen Abscisse s und dessen absolute Temperatur T ist, hat der Proportionalitätsfactor den Werth z; im Querschnitte mit der Abscisse $s+ds$ und der Temperatur $T+dT$ den Werth $z+dz$. Wir wollen nun mit Budde die Sache so betrachten, als ob im Elemente ds ein Metall mit dem Proportionalitätsfactor $z+dz$ bei der Temperatur T zusammenstossen würde, mit einem Metalle mit dem Proportionalitätsfactor z; dann finden wir die elektromotorische Kraft, welche im Elemente ds wirkt und welche wir mit fdT bezeichnet haben, indem wir einfach die Formel 2) anwenden. Wenn man in der Richtung, in welcher i positiv gezählt wird, fortschreitet, so gelangt man zuerst zum Querschnitte $s+ds$ und dann erst zu s, also zuerst zu dem Metalle mit dem Proportionalitätsfactor $z+dz$. Daher hat man in Formel 2) statt ζ_2 zu schreiben $z+dz$, statt z_2 aber z.

Man erhält also:

$$fdT = T[z-(z+dz)] = -Tdz. \qquad 4)$$

Ebenso

$$\varphi dT = -Td\zeta. \qquad 5)$$

Für die gesammte elektromotorische Kraft ergibt sich daher

$$e = T_2(z_2-\zeta_2) - T_1(z_1-\zeta_1) - \int_{T_1}^{T_2} Tdz + \int_{T_1}^{T_2} Td\zeta \qquad 6)$$

wobei z und ζ die von Thomson mit σ, von Budde mit α und β bezeichneten Grössen sind. Diese Betrachtungsweise scheint mir jedoch eine Willkürlichkeit zu haben; denn bei der zweiten Löthstelle haben beide Metalle dieselbe Temperatur, aber einen um eine endliche Grösse verschiedenen Proportionalitätsfactor z. Betrachtet man dagegen das heissere und kältere Antimon, welche in dem Elemente ds zusammenstossen, als zwei verschiedene Stoffe, so ist ihre Temperaturdifferenz dT von derselben Grössenordnung, wie der Unterschied dz der ihnen eigenthümlichen

Proportionalitätsfactoren und daher die Anwendbarkeit der Formel 2) fraglich. Es wäre im Grunde genommen mit der obigen Betrachtungsweise gleichberechtigt, wenn man sagen würde: die Spannung im Querschnitte s sei Tz, die im Querschnitte $s+ds$ aber $Tz+d(Tz)$, daher sei die elektromotorische Kraft im Elemente ds

$$= -d(Tz).$$

Freilich hat schon Thomson gezeigt, dass die Formel 6) in Verbindung mit den später folgenden Formeln 13...16 eine nothwendige Consequenz des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ist, sobald man die Wärmeleitung nicht berücksichtigt. Da wir aber eben diese als nothwendig mit der Thermoelektricität verknüpft in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen wollen, so müssen wir wieder zur ganz allgemeinen Formel 1) zurückkehren.]

Bezeichnen wir mit F' und Φ' die Ableitungen der Temperaturfunctionen F und Φ, so können wir die Formel 1) auch so schreiben:

$$e = \int_{T_1}^{T_2} (F'+f)\,dT - \int_{T_1}^{T_2} (\Phi'+\varphi)\,dT$$

oder wenn wir setzen

$$F'+f = a, \qquad \Phi'+\varphi = \alpha$$

$$e = \int_{T_1}^{T_2} a\,dT - \int_{T_1}^{T_2} \alpha\,dT \qquad 7)$$

Unter denselben Grundannahmen wollen wir auch die Formel für die entwickelte Peltier'sche Wärme aufstellen. Wir setzen wieder voraus:

1. Dass sie der Stromstärke proportional ist;

2. dass die an der Berührungsstelle zwischen den Metallen A und C entwickelte Peltier'sche Wärme gleich der Summe der an den Berührungsstellen von A und B einerseits, und B und C anderseits durch denselben elektrischen Strom bei gleicher Temperatur entwickelten ist. Unter diesen Voraussetzungen ist also die an der zweiten Löthstelle in der Zeiteinheit entwickelte Peltier'sche Wärme

$$w_2 = -im_2 + i\mu_2. \qquad 8)$$

Ebenso ist die an der ersten Löthstelle in der Zeiteinheit entwickelte Peltier'sche Wärme

$$w_1 = im_1 - i\mu_1. \qquad 9)$$

Hiebei sind m und μ Temperaturfunctionen, welche die Wärme darstellen, die beim Austritte der Elektricitätsmenge 1 aus dem betreffenden Metalle entwickelt wird. Für die in Fig. 1 vorausgesetzten Metalle ist bei mässiger Temperatur $m-\mu$ positiv. Ausserdem wird, wie Thomson theoretisch und experimentell nachgewiesen hat, in jedem Längenelemente eines Metalles, sobald daselbst Temperaturgefälle und ein elektrischer Strom vorhanden ist, Wärme entwickelt. Wir nehmen von dieser letzteren an, dass sie der Stromintensität proportional ist, und ausserdem nur von der Natur des Metalls, dessen absoluter Temperatur und der Temperaturdifferenz an den beiden Enden des betrachteten Elementes abhängt, welcher letzteren sie ebenfalls proportional sein soll. Wir können also die in ds in der Zeiteinheit entwickelte Wärme für einen Strom von der Intensität 1, der vom kälteren zum heisseren Ende fliesst, mit ndT, die in $d\sigma$ unter denselben Umständen entwickelte Wärme mit νdT bezeichnen. Dann wird von dem in Fig. 1 betrachteten Strome i in dem Elemente ds die Wärme

$$dw = -indT$$

dagegen in dem Elemente $d\sigma$ die Wärmemenge 10)

$$d\omega = i\nu dT \qquad 11)$$

in der Zeiteinheit entwickelt. Die gesammte, in dem betrachteten Thermoelemente in der Zeiteinheit entwickelte Wärme ist also:

$$\sum dw = i\left[-m_2+\mu_2+m_1-\mu_1-\int_{T_1}^{T_2} ndT+\int_{T_1}^{T_2}\nu dT\right]. \qquad 12)$$

[Nimmt man an, dass die in Formel 1 mit $F_1-\Phi_1$, $F_2-\Phi_2$, fdT und φdT bezeichneten elektromotorischen Kräfte von einer ganz durch die Wärme erzeugten Potentialdifferenz (oder auch wie Budde neuerdings annimmt) theilweise von einer Verschiedenheit der Energie der Elektricität an verschieden be-

schaffenen oder verschieden heissen Metallen herrührt,[1] so muss nach dem ersten Hauptsatze die freiwerdende Wärme jedesmal der Arbeit oder dem Verluste an lebendiger Kraft der daselbst durchgehenden Elektricität gleich sein; also

$$w_2 = -im_2 + i\mu_2 = -i(F_2 - \Phi_2)$$
$$w_1 = im_1 - i\mu_1 = i(F_1 - \Phi_1)$$
$$dw = -indT = -ifdT$$
$$d\omega = i\mu dT = i\varphi dT$$

Substituirt man hier die Werthe aus den Gleichungen 2, 3, 4, 5, so folgt:

$$w_2 = -im_2 + i\mu_2 = iT_2(\zeta_2 - z_2) \quad 13)$$
$$w_1 = im_1 - i\mu_1 = iT_1(z_1 - \zeta_1) \quad 14)$$
$$dw = -indT = iTdz \quad 15)$$
$$d\omega = i\nu dT = iTd\zeta; \quad 16)$$

die gesammte entwickelte Peltier'sche Wärme ist also

$$\Sigma dw = i[T_2(\zeta_2 - z_2) - T_1(\zeta_1 - z_1) + \int_{T_1}^{T_2} Tdz - \int_{T_1}^{T_2} Td\zeta]. \quad 17)$$

Es ist dies genau der schon von Thomson aus seiner Theorie abgeleitete Werth. Wie der erste, so ist auch der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie erfüllt, und zwar so, als ob der thermoelektrische Process ganz unabhängig von der gleichzeitig stattfindenden Wärmeleitung vollkommen umkehrbar wäre. Denn es ist in der That

$$\sum \frac{dw}{T} = \frac{w_2}{T_2} + \frac{w_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dw}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\omega}{T} = 0].$$

[1] Dann muss die positive Elektricität im Wismuth kleinere Energie der lebendigen Kraft, als im Antimon besitzen, daher beim Übergange von Wismuth zum Antimon Wärme an sich ziehen; der hievon herrührende Theil von $i\mu_2 - im_2$ wäre also negativ. Anderseits würde hiedurch die positive Elektricität vom Wismuth ins Antimon gezogen, geradeso als ob sie von den Molekulen des letzteren stärker angezogen würde. Daher wäre die elektromotorische Kraft $F_2 - \Phi_2$, welche den Strom vom Wismuth zum Antimon treibt, positiv, wodurch die eben gebrauchten Zeichen auch in diesem Falle gerechtfertigt sind.

Wollen wir eine allgemeinere Formel aufstellen, in der wir die thermoelektrischen Ströme als mit der Wärmeleitung untrennbar verbunden und daher den Gesammtprocess nicht als rein umkehrbar betrachten, so müssen wir wieder zur Formel 12) zurückkehren. Diese Formel gibt den allerallgemeinsten Ausdruck für die entwickelte Peltier-Wärme, welcher nun so zu specialisiren ist, dass den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie genügt wird.

Die gesammte Arbeit, welche die ganze thermoelektrische Kraft e in der Zeiteinheit leistet, ist

$$ei = i\int_{T_1}^{T_2}(a-\alpha)\,dT;$$

diese kann nur aus der der Umgebung entnommenen Wärme stammen; sie muss also, wenn Arbeit und Wärme in gleichem Masse gemessen werden, gleich der gesammten absorbirten Wärme $= -\Sigma dw$ sein, was nach Formel 12) liefert:

$$\int_{T_1}^{T_2}(a-\alpha)dT = m_2-\mu_2-m_1+\mu_1+\int_{T_1}^{T_2}n dT-\int_{T_1}^{T_2}\nu dT. \qquad 18)$$

Differentiirt man nach T_2, und setzt hernach $T_2 = T$, so folgt:

$$a-\alpha = \frac{dm}{dT}-\frac{d\mu}{dT}+n-\nu.$$

Da dies für beliebig herausgegriffene Metalle gilt, so muss sein:

$$a = \frac{dm}{dT}+n+\frac{dM}{dT};$$

ebenso:

$$\alpha = \frac{d\mu}{dT}+\nu+\frac{dM}{dT}$$

wobei M eine für alle Metalle gleiche Function der Temperatur ist. Diese Gleichungen vereinfachen sich noch ein wenig, wenn man die Summen $m+M$ und $\mu+M$ mit b und β bezeichnet. Die Gleichungen 8, 9, 10 und 11 liefern dann für die entwickelten Wärmen

$$w_1 = ib_1-i\beta_1, \quad w_2 = -ib_2+i\beta_2 \qquad 19)$$

$$dw = \left(\frac{db}{dT}-a\right)idT, \quad d\omega = \left(\alpha-\frac{d\beta}{dT}\right)idT \qquad 20)$$

dabei sind a und b gewisse Functionen der Temperatur, welche für jedes Metall andere Werthe haben können. dw ist die in der Zeiteinheit in einem Elemente entwickelte Thomson'sche Wärme, an dessen Enden die Temperaturdifferenz dT besteht, und welches vom heisseren gegen das kältere Ende hin von einem elektrischen Strome von der Intensität i durchflossen wird. $w_2=\beta_2-b_2$ ist die Peltier'sche Wärme, welche in der Zeiteinheit an der Berührungsstelle entwickelt wird, sobald der Strom i daselbst von dem Metalle mit den Constanten α, β zum Metalle mit den Constanten a, b bei der Temperatur T_2 übergeht. Die gesammte im Stromkreise der Fig. 1 entwickelte Wärme kann nach Formel 12 auch so geschrieben werden:

$$\Sigma dw = i\left[\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{d\mu}{dT}+\nu\right)dT-\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{dm}{dT}\right)+n\Big)dT\right]+ = 2\backslash$$

$$= i.\int_{T_1}^{T_2}(\alpha-a)dT$$

und man sieht sofort, dass der erste Hauptsatz stets erfüllt sein muss, sobald es diese Gleichungen sind.

Ich habe die bisherigen Entwickelungen absichtlich von jeder Ansicht über die Ursache der thermoelektrischen Erscheinungen unabhängig gemacht und blos die allgemeinsten Gleichungen aufgesucht, welche wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit eine richtige Beschreibung dieser Erscheinungen darstellen. Es scheint mir aber jetzt angezeigt, wenigstens beiläufig zu erwähnen, dass diese Gleichungen wie von selbst zur Kohlrausch'schen Theorie der Thermoelektricität hinleiten.

Man sieht nämlich leicht, dass man die Gleichungen 19), 20) und 21) dahin interpretiren kann, dass im Antimon in der Richtung des positiven, elektrischen Stromes durch jeden Querschnitt von der Temperatur T in der Zeiteinheit die Wärmemenge bi, im Wismuth dagegen die Wärmemenge βi hindurchgeführt, und ausserdem im Elemente ds, wenn es vom Strome i in der Richtung wachsender Temperaturen durchflossen wird, die Wärmemenge $a.i.dT$ entwickelt wird. Ebenso müsste im Elemente $d\sigma$, wenn es im Sinne wachsender Temperaturen vom Strome i durchflossen wird, die Wärmemenge $\alpha i dT$ entwickelt werden. In der That würde, sobald man eine derartige Fortschiebung der Wärme durch

den elektrischen Strom annimmt, an der zweiten Löthstelle die Wärmemenge $\beta_2 i$ am Ende des Wismuths zum Vorschein kommen, dagegen $b_2 i$ im Antimon von der Löthstelle weggeführt werden; die gesammte daselbst entwickelte Wärmemenge wäre also durch die zweite der Formeln 19 bezeichnet. — Durch den Wismuthquerschnitt mit der Abscisse σ tritt die Wärmemenge βi in das Element $d\sigma$ ein, durch den Querschnitt mit der Abscisse $\sigma + d\sigma$ die Wärmemenge $i(\beta + d\beta)$ aus. Ausserdem wird daselbst die Wärmemenge $\alpha i dT$ entwickelt, was wieder zur letzten der Formeln 20) führt. In gleicher Weise ergeben sich die übrigen Gleichungen. Auch durch diese Vorstellung braucht übrigens noch nichts über die Ursache der thermoelektrischen Erscheinungen ausgesagt zu werden, sondern es wird dadurch blos constatirt, dass die Wärmeverhältnisse sich genau in derselben Weise verändern, wie es durch die oben beschriebene Fortführung der Wärme geschähe. Da wir bisher blos entscheiden können, ob der Wärmeinhalt eines Theiles eines Körpers zu- oder abgenommen hat, nicht aber ob bei gleichbleibendem Wärmeinhalte jedes Theiles des Körpers, die in den verschiedenen Theilen enthaltenen Wärmequanta ihre Plätze im Körper vertauscht haben, so gibt es auch kein Mittel, um die letztere Vorstellung von der Vorstellung zu unterscheiden, dass lediglich die Wärmemenge 19) an den Löthstellen und 20) in den Längenelementen ohne irgend eine Wanderung der Wärme frei werden. Da die Wärme kein Stoff ist, gibt es vielleicht kaum eine Möglichkeit, die begriffliche Verschiedenheit der beiden Vorstellungen zu definiren. Aber am naheliegendsten ist unstreitig die Annahme Kohlrausch's, dass der elektrische Strom eine mitziehende Kraft auf die im Leiter enthaltene Wärmemenge ausübt. Auch die Formel 7) für die elektromotorische Kraft findet ihre einfachste Erklärung, wenn man einstweilen wieder, ohne nach der Ursache zu fragen, annimmt, dass die elektromotorische Kraft nicht an den Contactstellen, sondern blos in den Längenelementen der beiden Leiter selbst ihren Sitz hat, und zwar liefert ein Antimonelement, dessen Enden die Temperaturdifferenz dT haben, die elektromotorische Kraft adT, welche die Elektricität im Sinne des Wärmestromes also in der Richtung der Temperaturabnahme zu treiben sucht. Dieselbe Grösse hat für Wismuth die Grösse αdT.

Nimmt man mit Kohlrausch eine Mitführung der positiven Elektricität mit dem Wärmestrome im Antimon an, so hat man sich dieselbe so zu denken, dass dabei ein Theil der strömenden Wärme einfach in Elektricitätsbewegung verwandelt wird. Der Thomson-Effect ist dann keine selbständige neue Wirkung, sondern es ist selbstverständlich, dass, wenn die Verwandlung von Wärme in Elektricitätsbewegung nicht durch eine gegenwirkende elektromotorische Kraft aufgehoben wird, wenn also wirklich im Antimon ein elektrischer Strom i von einer Stelle mit der höheren Temperatur $T+dT$ zu einer anderen von der Temperatur T zu Stande kommt, die Wärmemenge $aidT$ als Wärme verschwinden muss. Der gleichzeitige gleichgerichtete Strom von Wärme und positiver Elektricität im Antimon wäre dann immer so aufzufassen, als ob die inneren Kräfte im Antimon oder auch mitwirkende äussere elektromotorische eine theilweise Verwandlung der Wärme in Elektricitätsbewegung bewirkten, d. h. in eine Bewegung, die sich erst ausserhalb wieder in Arbeit oder Wärme umsetzt.

Nimmt man an, dass ein Metall möglich ist, dessen Oberfläche genau dieselbe Beschaffenheit hat wie das Innere, und welches von einem Isolator umgeben ist, der absolut keine Elektricität aufnimmt, so dass die Ladung nur auf der Oberfläche des Metalles sitzen kann, so wäre zwischen der Kohlrausch'schen und der Clausius-Thomson'schen Vorstellung, welche den Sitz der thermoelektrischen Kraft theilweise an die Berührungsstellen verlegt, freilich eine experimentelle Entscheidung möglich, indem unter der ersten Voraussetzung an den Berührungsstellen kein Potentialsprung oder wenigstens kein solcher, welcher von der Temperatur abhängt, stattfinden müsste.

Da aber das Potential einer Metalloberfläche immer selbst im sogenannten Vacuum durch eine Oberflächenschicht ganz wesentlich modificirt wird, so dürfte auch hier jeder Versuch einer experimentellen Entscheidung scheitern.

Die Gleichungen 7), 19) und 20) können als der allgemeinste Ausdruck jeder möglichen Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen aufgefasst werden. Sie sind jedoch insoferne noch zu allgemein, als darin keine Rücksicht auf den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genommen ist. Zu diesem Be-

hufe müssen wir auch auf das Phänomen der Wärmeleitung unser Augenmerk richten. Sei g die (innere) Wärmeleitungsconstante, l die Länge, f der Querschnitt des Antimonstabes. γ, λ und φ sollen dieselbe Bedeutung für den Wismuthstab haben. Da wir eine Fortführung der Wärme durch die Elektricität hier nicht ausschliessen, so müssen wir das Phänomen der Wärmeleitung mit der grössten Vorsicht behandeln, und daher ausdrücklich hervorheben, dass wir dazu noch die Annahme machen, dass die im vorhergehenden geschilderten Wärmephänomene sich einfach über die gewöhnliche Wärmeleitung und die Joule'sche Wärmeerzeugung superponiren, ohne dass dabei die Gesetze der letzteren Phänomene alterirt würden, jedoch auch ohne dass der zweite Hauptsatz auf erstere Phänomene allein angewendet werden darf. Höchstens könnte der Werth der Wärmeleitungsconstante durch den elektrischen Strom verändert werden, in welchem Falle g und γ die neuen, während der Circulation des Stromes geltenden Werthe dieser Constanten bedeuten würden. Diese Annahme bedingt es auch, dass der elektrische Strom die zu seiner Erhaltung nothwendige Wärme nur aus dem durch die Gleichungen 19) u. 20) ausgedrückten Peltier-Thomson'schen Phänomene schöpfen kann, und dass wir daher bei Ableitung der Gleichung 18) berechtigt waren, von der Wärmeleitung und der Joule'schen Wärme zu abstrahiren.

Unter dieser Voraussetzung wird der ersten Löthstelle durch Wärmeleitung im Antimon die Wärmemenge

$$fg\left(\frac{dT}{ds}\right)_1,$$

durch Wärmeleitung im Wismuth die Wärmemenge

$$\varphi\gamma\left(\frac{dT}{d\sigma}\right)_1,$$

zugeführt.

Die Indices 1 der Differentialquotienten drücken aus, dass nach der Differentiation der für die erste Löthstelle geltende Werth der Temperatur zu substituiren ist. Nimmt man dazu den durch die erste der Gleichungen 19) gegebenen Werth, so ergibt sich für die daselbst im Ganzen entwickelte Wärmemenge:

$$W_1 = fg\left(\frac{dT}{ds}\right)_1 + \varphi\gamma\left(\frac{dT}{d\sigma}\right)_1 + b_1 i - \beta_1 i. \qquad (22$$

Ebenso ergibt sich für die an der zweiten Löthstelle im Ganzen entwickelte Wärmemenge:

$$W_2 = -fg\left(\frac{dT}{ds}\right)_2 - \varphi\gamma\left(\frac{dT}{d\sigma}\right)_2 - ib_2 + i\beta_2 \qquad 23)$$

Dieser Ausdruck ist natürlich negativ, da an der zweiten Löthstelle Wärme absorbirt wird.

Durch den Querschnitt mit der Abscisse s tritt in Folge der Wärmeleitung die Wärmemenge

$$fg\frac{dT}{ds}$$

aus dem Element ds aus. Durch den Querschnitt mit der Abscisse $s+ds$ tritt die Wärmemenge

$$fg\frac{dT}{ds} + ds\frac{d}{ds}\left(fg\frac{dT}{ds}\right)$$

ein, daher häuft sich durch Wärmeleitung in dem Elemente in der Zeiteinheit die Wärmemenge

$$ds\frac{d}{ds}\left(fg\frac{dT}{ds}\right)$$

an. Bezeichnen noch k und $\varkappa$ die absoluten elektrischen Leitungsvermögen des Antimons, respective des Wismuths, so hat der elektrische Leitungswiderstand des Elementes ds den Werth:

$$\frac{ds}{kf}.$$

Die daselbst entwickelte Wärmemenge ist daher $\frac{i^2 ds}{kf}$, und nimmt man dazu noch den durch die erste der Gleichungen 20) gegebenen Werth, so ergibt sich für die gesammte im Elemente ds in der Zeiteinheit entwickelte Wärme der Werth

$$dW = ds\left[\frac{d}{ds}\left(fg\frac{dT}{ds}\right) + i\frac{db}{dT}\frac{dT}{ds} - ai\frac{dT}{ds} + \frac{i^2}{kf}\right] \qquad 24)$$

Ebenso wird im Längenelemente $d\sigma$ die Wärmemenge

$$d\Omega = d\sigma\left[\frac{d}{d\sigma}\left(f\gamma\frac{dT}{d\sigma}\right) - i\frac{d\beta}{dT}\frac{dT}{d\sigma} + \alpha i\frac{dT}{d\sigma} + \frac{i^2}{\varkappa\varphi}\right] \qquad 25)$$

entwickelt. Falls blos an beiden Löthstellen durch Wärme-Zu- und Abfuhr die Temperatur constant erhalten wird, die übrigen Stellen der Drähte aber von unendlich schlechten Wärmeleitern umgeben sind, müsste der Ausdruck der eckigen Klammer in den Gleichungen 24) und 25) verschwinden. Würde auch den Löthstellen Wärme weder zugeführt noch entzogen, so dass man blos die durch einen von Aussen durchgeleiteten elektrischen Strom erzeugten Peltier - Thomson'schen Temperaturveränderungen beobachten würde, so müssten auch noch die Ausdrücke 22) u. 23) verschwinden, wodurch dann die Temperatur in jedem Punkte des Systems bestimmt wäre, wenn die Stromintensität i und die in einem willkürlich gewählten Punkte herrschende Temperatur gegeben wären, die dort durch äussere Einflüsse constant erhalten werden müsste.

Ich bemerke, dass es hier ganz im Sinne des zweiten Hauptsatzes ist, von einer Umgebung der Drähte oder Löthstellen mit unendlich schlechten Wärmeleitern zu sprechen, da die Wärmeabgabe derselben nach Aussen nicht wie die Wärmeleitung im Innern des Antimon oder Wismuth wesentlich mit dem Vorgange verknüpft ist, sondern es den Anschein hat, dass in der That durch Vergrösserung des Querschnittes der Dräthe gegenüber der Oberfläche derselben und Anwendung einer sehr schlecht leitenden Umgebung die nach Aussen abgegebene Wärme beliebig klein gemacht werden kann.

Wir wollen nun zunächst die gesammte Temperaturdifferenz unendlich klein annehmen und demgemäss setzen:

$$T_1 = T, \quad T_2 = T + \tau.$$

Wir nehmen den oben besprochenen Fall an, dass die heisse Löthstelle durch stete Wärmezufuhr von einem grossen Wärmereservoir von der Temperatur $T+\tau$, die kalte durch stete Wärmeabgabe an ein Wärmereservoir von der Temperatur T auf constanter Temperatur erhalten werden, während die Drähte in ihrem übrigen Verlaufe von sehr schlechten Wärmeleitern umgeben sind. Letzteres widerspricht, wie eben bemerkt, den von uns aufgestellten Principien nicht. Die Bedingung hiefür ist, dass in den Gleichungen 24) und 25) die eckig eingeklammerte Grösse verschwinden muss. Wir setzen voraus, dass der Querschnitt f des

Antimonstabes an allen Stellen gleich gross ist, und dass dasselbe auch für den Wismuthstab gilt. Wenn τ sehr klein ist, so können zudem die Grössen $g, \gamma, a, \alpha, \frac{db}{dT}, \frac{d\beta}{dT}$ als constant betrachtet werden. Ausserdem soll i sehr klein von derselben Ordnung wie τ sein. Setzt man daher die Constante

$$\left(a - \frac{db}{dT}\right)\frac{i}{fg} = c$$

und

$$\frac{i^2}{kf^2g} = c',$$

so ist die Grösse c unendlich klein von derselben Ordnung wie τ, c', von derselben Ordnung wie τ^2, und es folgt

$$\frac{d^2T}{ds^2} = c\frac{dT}{ds} - c', \quad \frac{dT}{ds} - \frac{c'}{c} = \frac{(c\tau - c'l)e^{cs}}{e^{cl} - 1}$$

was bei Vernachlässigung von unendlich Kleinem höherer Ordnung liefert:

$$\frac{dT}{ds} = \frac{\tau}{l}, \text{ ebenso } \frac{dT}{d\sigma} = \frac{\tau}{\lambda}$$

welche Gleichungen besagen, dass die Störungen, die die gewöhnliche Wärmeleitung durch die thermoelektrischen Phänomene erfährt, unendlich klein höherer Ordnung ist.

Mit Rücksicht hierauf zeigt die Formel 22) und 23), wo jetzt die Indices überflüssig geworden sind, dass vom heisseren zum kälteren Wärmereservoir in der Zeiteinheit die Wärmemenge

$$W = \frac{fg\tau}{l} + \frac{\varphi\gamma\tau}{\lambda} + (b - \beta)i \qquad 26)$$

übergeführt wird, während die elektromotorische Kraft des Thermoelementes nach Formel 7) den Werth

$$e = (a - \alpha)\tau$$

hat. Ausser dieser elektromotorischen Kraft soll in dem Stromkreise, der aber nur aus dem Wismuth- und Antimonstabe bestehen soll, noch eine andere elektromotorische Kraft ε thätig sein, der wir das positive Zeichen geben, wenn sie der elektromotori-

schen Kraft e entgegenwirkt. Wir können uns dies etwa so vorstellen, dass ein kleiner Theil des Wismuth- oder Antimondrahtes selbst der bewegliche Theil eines Elektromotors oder einer magnetischen oder dynamoelektrischen Maschine sei. Natürlich kann der betrachtete Theil des Wismuth- oder Antimondrahtes auch fix sein, wenn dafür der übrige Theil des Elektromotors relativ gegen ihn bewegt wird. Die elektromotorische Kraft ε ist dann die durch die Inductionswirkung der betreffenden Maschine erzeugte. Sei

$$r = \frac{l}{kf} + \frac{\lambda}{\varkappa\varphi}, \text{ und } \rho = \frac{gf}{l} + \frac{\gamma\varphi}{\lambda}, \qquad 27)$$

so ist r der gesammmte Leitungswiderstand des aus beiden Drähten gebildeten Stromkreises, $\rho\tau$ die gesammte Wärmemenge, welche durch Leitung dem heissen Wärmereservoir entzogen und dem kälteren zugeführt wird. Wir können die Formel 26) auch so schreiben:

$$W = \rho\tau + (b-\beta)i$$

Ferner ist:

$$i = \frac{e-\varepsilon}{r} = \frac{(a-\alpha)\tau-\varepsilon}{r}. \qquad 28)$$

Die gesammte Arbeit, welche die Elektricität am Elektromotor leistet, ist $\varepsilon i = A$. Es sind nun zwei Fälle möglich:

Erstens kann der Thermostrom Arbeit leisten, dann ist nothwendig $\varepsilon < e$, i positiv, W positiv. Es sinkt die Wärmemenge W von dem Temperaturniveau $T+\tau$ auf das Niveau T herab und dabei wird die Arbeit εi geleistet. Der zweite Hauptsatz fordert dann, dass die positive Grösse εi kleiner oder höchstens gleich der positiven Grösse $\frac{W\tau}{T}$ ist, oder dass

$$W\tau - \varepsilon i T$$

keinen negativen Werth haben kann.

Zweitens kann die Maschine durch eine äussere Arbeitsquelle getrieben werden, so dass sie einen Strom erzeugt, welcher dem vom Thermoelemente bewirkten entgegengesetzt ist. Dann ist $\varepsilon > e$, i ist negativ. Wenn W positiv ist, so ist der zweite Hauptsatz sicher erfüllt, da lediglich Arbeit in Wärme verwandelt wird

und gleichzeitig Wärme von einem höheren zu einem tieferen Temperaturniveau herabsinkt. Ob der zweite Hauptsatz erfüllt ist, kann nur fraglich sein, wenn auch W negativ ist. Es wird dann durch Aufwendung der äusseren Arbeit $-\varepsilon i$ die Wärmemenge $-W$ von dem niedrigeren Temperaturniveau T zu dem höheren $T+\tau$ gehoben. Sowohl $-\varepsilon i$, als auch $-W$ sind positive Grössen. Der zweite Hauptsatz erfordert wieder, dass die positive Grösse $-\frac{W\tau}{T}$ kleiner, höchstens gleich der positiven Grösse $-\varepsilon i$ sei, also wiederum, dass der Ausdruck $W\tau - i\varepsilon T$ nicht negativ sein darf.

Die Substitution der obigen Werthe liefert:

$$r W\tau - r\varepsilon i T = \varepsilon^2 T + [(\beta - b)\tau - eT]\varepsilon + (b-\beta)\tau e + r\rho\tau^2 \qquad 29)$$

Die Bedingung, dass dieser Ausdruck für beliebige ε keinen negativen Werth annehmen kann, ist

$$eT + (\beta - b)\tau \leqq 2\tau\sqrt{r\rho T} \qquad 29b)$$

oder

$$T(a-\alpha) - b + \beta \leqq 2\sqrt{r\rho T} \qquad 29c)$$

In den letzten beiden Formeln bezieht sich das Ungleichheitszeichen auf den absoluten Zahlenwerth. a, b, α, β sind Constanten des Materials; dagegen hängt $r\rho$ noch von den Dimensionen der Drähte ab: es ist

$$r\rho = \frac{g}{k} + \frac{\gamma}{\varkappa} + \frac{g\lambda f}{\varkappa l\varphi} + \frac{\gamma l\varphi}{k\lambda f}.$$

Da hier alle Grössen wesentlich positiv sind, so erreicht $r\rho$ sein Maximum, wenn $\frac{l\varphi}{\lambda f} = \sqrt{\frac{kg}{\varkappa\gamma}}$ ist. Dieser Maximalwerth von $r\rho$ beträgt:

$$\left(\sqrt{\frac{g}{k}} + \sqrt{\frac{\gamma}{\varkappa}}\right)^2.$$

Damit daher für alle möglichen Dimensionen der Drähte, die Ungleichheit 29c) erfüllt sei, muss sein

$$T(a-\alpha) - (b-\beta) \leqq 2\sqrt{\frac{gT}{k}} + 2\sqrt{\frac{\gamma T}{\varkappa}}. \qquad 30)$$

Diese Bedingung ist jedenfalls für alle möglichen Materialien erfüllt, wenn für jedes Materiale $aT—b$ dem Zahlenwerthe nach kleiner oder höchstens gleich $2\sqrt{\frac{gT}{k}}$ ist, was wir durch

$$aT—b \leqq 2\sqrt{\frac{gT}{k}} \qquad 31)$$

ausdrücken wollen.

Es hat diese Lösung auch genügende Allgemeinheit, da eine allgemeinere, welche dadurch entstünde, dass man zu a oder b eine für alle Metalle gleiche Function der Temperatur addiren würde, physikalisch nicht von ihr verschieden ist. Durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschlossener Thermobatterien kann nämlich eine zu a hinzutretende für alle Metalle gleiche Temperaturfunction niemals bestimmt werden, der Versuch einer Bestimmung dieser Function aus der Spannung an den Polen eines offenen Thermoelementes aber wird durch den Einfluss der Oberflächenschicht dieser Pole vereitelt; die Messung der in einem Elemente entwickelten Thomson'schen Wärme würde $\frac{db}{dT} — a$ für dieses Metall liefern. Dadurch bleibt aber noch immer eine zu a oder b tretende, für alle Metalle gleiche Temperaturfunction unbestimmt. Die durch $b — \beta$ bestimmte Peltier'sche Wärme kann theils von einer durch Molekularanziehungen auf die Elektricität nicht compensirten Energievermehrung derselben beim Übergang von einem Metalle zum anderen, theils von Kohlrausch-Effect herrühren. Da es nun bisher kein Mittel gibt, einen in allen Metallen gleichen mit dem elektrischen Strom verbundenen Wärmestrom zu entdecken, und da bei Beobachtung von Temperaturänderungen bei elektrostatischer Ladung oder Entladung von Leitern wieder die Oberflächenschichten stören würden, so scheint eine Bestimmung der letztgenannten Temperaturfunction nicht möglich. Bei Beobachtungen der Spannung an den Polen offener Thermoketten würden übrigens die früher mit F und f bezeichneten und durch partielle Integration vereinigten Grössen separat hervortreten.

Falls wir von der Wärmeleitung abstrahiren, haben wir $g = o$ zu setzen. Dann muss

$$aT = b \qquad 32)$$

sein, was wieder auf die Thomson-Budde'sche Theorie zurückführt, da alsdann die Formeln 19), 20) genau die Form der Gleichungen 13), 14), 15) und 16) annehmen. Da die Grössen a und α in ersteren ebenso, wie die Grössen $\varkappa$ und ζ in letzteren Formeln Temperaturfunctionen sind, welche für jedes Material ganz beliebige Werthe haben können, so steht natürlich der Identificirung von $\varkappa$ mit a und ζ mit α nichts im Wege; beide Formelgruppen haben gleiche Bedeutung. Es war dies zu erwarten, da ja, sobald von der Wärmeleitung abgesehen wird, sich nothwendig die Thomson-Budde'sche Theorie als Consequenz des zweiten Hauptsatzes ergeben muss. Bezeichnet man wie Thomson $\frac{d\beta}{dT} - \alpha$ mit σ, $\frac{db}{dT} - a$ mit s und $b - \beta$ mit $-\pi$, so folgt sofort die Thomson'sche Gleichung $\sigma - s = \frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T}$ (vergl. die Gleichungen 19), 20) und 32). Für alle bekannten Körper aber, in denen nebst den thermoelektrischen Eigenschaften auch noch Wärmeleitung stattfindet, ist g von 0 verschieden, und es kann aus dem zweiten Hauptsatze blos die durch die Ungleichung 31) bestimmte obere Grenze gefolgert werden, welche der Zahlenwerth von $aT - b$ nicht überschreiten darf.

Wir haben bisher nur den speciellen Fall betrachtet, dass die Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen unendlich klein ist. Wir wollen jetzt einen viel allgemeineren Fall der Rechnung unterziehen. Die Temperaturdifferenz der Löthstellen soll einen endlichen Werth haben und es soll auch der Fall nicht ausgeschlossen werden, dass an beliebigen Stellen der Drähte continuirlich Wärme zugeführt, respective entzogen wird. Wir warten ab, bis ein stationärer Temperaturzustand sich in den Drähten gebildet hat. Wenn dann dW die in der Zeiteinheit irgend einem Elemente zugeführte Wärmemenge bezeichnet, so ist:

$$\int \frac{dW}{T} = \frac{W_1}{T_1} - \frac{W_2}{T_2} + \int \frac{dW}{T} + \int \frac{d\Omega}{T}.$$

Substituirt man hier die durch die Gleichungen 22) und 23), 24) und 25) gegebenen Werthe und integrirt die in den beiden

letzteren vorkommenden nach s und σ differentiirten Glieder partiell, so folgt:

$$\int\frac{dW}{T}=\int\frac{dT}{T^2}\left[\frac{fg}{s'}+\frac{\varphi\gamma}{\sigma'}+i(b-\beta-aT+\alpha T)+i^2T\left(\frac{s'}{kf}+\frac{\sigma'}{\varkappa\varphi}\right)\right]. \quad 33)$$

In dieser Formel ist T als independente, von T_1 bis T_2 zunehmende Variable gedacht. Die Drahtlängen s und σ sind als Functionen dieser Independenten aufgefasst, und ihre Differentialquotienten nach T mit s' und σ' bezeichnet. Der zweite Hauptsatz ist immer erfüllt, sobald dieser Ausdruck niemals negativ werden kann, und man sieht sofort, dass dies eintritt, wenn

$$(b-\beta-aT+\alpha T)^2\leq 4\left(\frac{fg}{s'}+\frac{\varphi\gamma}{\sigma'}\right)\left(\frac{s'}{kf}+\frac{\sigma'}{\varkappa\varphi}\right).\ T \quad 34)$$

ist. Da die beiden eingeklammerten Grössen auf der rechten Seite genau dieselbe Form haben, wie die oben mit r und ρ bezeichneten Grössen, nur dass hier s' und σ' an die Stelle von l und λ treten, so sieht man, dass ganz dieselben Betrachtungen wie oben angestellt werden können, und dass die Ungleichung 34) jedesmal erfüllt ist, sobald es die Ungleichung 30) oder 31) ist. Jede der letzteren Ungleichungen ist also ausreichende Bedingung dafür, dass auch in diesem allgemeineren Falle die thermoelektrischen Erscheinungen niemals in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze treten.

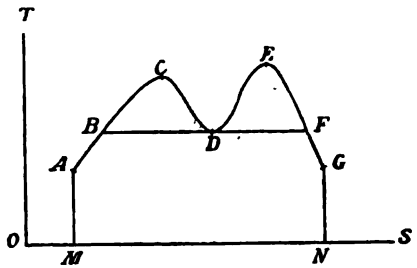
Durch eine nahe liegende Verallgemeinerung kann man sehen, dass dies auch für die Fälle gilt, wo mehr als zwei Metalle zu einem Stromkreise angeordnet sind, wobei sowohl an den Löthstellen als auch sonst an beliebigen Stellen der Drähte Wärme zugeführt oder entzogen werden kann. Sobald der stationäre Zustand eingetreten ist, wollen wir wie früher den Ausdruck für $\int\frac{dW}{T}$ bilden. Die partielle Integration ergibt ganz wie früher zunächst:

$$\int\frac{dW}{T}=S\int\frac{dT}{T}\left[\frac{fg}{s'}+i(b-aT)+i^2T\frac{s'}{kf}\right]. \quad 35)$$

S bezeichnet eine Summation über alle möglichen Metalle; es bedeutet also, dass die Integration rund über den von den Metallen gebildeten Kreis herum zu erstrecken ist. s' ist der Quotient des Temperaturdifferentials in das Längendifferential

des betreffenden Drahtes, welches letztere immer im Sinne der wachsenden Temperatur positiv zu zählen, also mit demselben Zeichen, wie dT zu versehen ist. Wir wollen nun die ganze Länge des Drahtkreises MN auf der Abscissenaxe, die zu jedem Punkte

Fig. 2.



gehörige Temperatur dazu als Ordinate auftragen, wodurch eine beliebig gestaltete Curve $ABCDEFG$ entstehen soll. Die Ordinate AM des Punktes M muss natürlich gleich der Ordinate GN des Punktes N sein, da ja M und N identische Punkte des Drahtkreises sind. Wir vereinen das Integrale über AB mit dem über FG, das über BC mit dem über CD, und das über DE mit dem über EF zu je einer Summe. Wo immer dann die Stellen liegen mögen, an denen zwei ungleichartige Drähte zusammenstossen, immer wird jede dieser Summen die Form 33) annehmen, und es werden daher die früher daran geknüpften Folgerungen hier wieder zutreffen.

Das Resultat unserer Untersuchungen kann also dahin ausgesprochen werden, dass man mit keinem bisher bekannten Naturgesetze in Widerspruch kommt, sobald man annimmt, dass die Gesammtheit der thermoelektrischen Erscheinungen durch die Gleichungen 7), 19) und 20) gegeben ist, sobald nur zwischen den Constanten a und b für jeden Körper die Ungleichung 31) besteht. Einen speciellen Fall, der allerdings der einfachste ist, und die am besten in sich abgeschlossenen Formeln liefert, erhält man, wenn man an Stelle der Ungleichung 31) die Gleichung 32) annimmt. Doch glaube ich, dass nur experimentell entschieden werden kann, ob dieser theoretisch einfachste Fall auch allezeit mit vollkommener Genauigkeit der Natur entspricht. Die einfachste Entscheidung hierüber würden Experimente über die Peltier'sche Wärme liefern, wie sie schon von Thomson in Aussicht genommen wurden.

Die Differentation der Formel 7) liefert nämlich:

$$\frac{de}{dT_1} = a_1 - \alpha_1,$$

wogegen nach Formel 19) die Peltier-Wärme, welche während der Zeiteinheit durch Wirkung eines Stromes von der Intensität 1 bei constanter Temperatur an der Löthstelle mit der Temperatur T_1 entwickelt wird, den Werth $p = b_1 - \beta_1$ hat. Unter Weglassung des Index 1 folgt daher aus der Thomson'schen Theorie, wie schon dieser gezeigt hat, [1]

$$\frac{Tde}{dT} = p, \qquad 36)$$

während aus der hier vorliegenden Theorie blos die Ungleichung

$$T \cdot \frac{de}{dT} - p \leqq 2\sqrt{\frac{gT}{k}} + 2\sqrt{\frac{\gamma T}{k}} \qquad 37)$$

folgt. Nun sind allerdings schon theils directe, theils indirecte Versuche angestellt worden, um die Gleichung 36) experimentell zu prüfen. Le Roux [2] mass für die Combinationen verschiedener Metalle mit Kupfer die Werthe von p und $de:dT$ und fand zwar im Allgemeinen Proportionalität, doch ergaben sich, selbst wenn man das dem Kupfer zu nahe stehende Zink ausschliesst, noch Abweichungen bis über 35%; Edlund [3] fand bei einer zu dem gleichen Zwecke nach einer ganz anderen Methode angestellten Untersuchung sogar Abweichungen, die bis 60% gehen (ebenfalls unter Ausschluss des Zinkes). Die Versuche Bouty's [4], welcher für die Berührungsstelle von $CuSO_4$ und Cu aus Formel 36) berechnete $p = 0{\cdot}528$ cal., während er experimentell fand $p = 0{\cdot}508$ cal., kommen hier kaum in Betracht, da hiebei noch eine elektrolytische Ausscheidung oder Auflösung von Cu stattfindet, worauf die obigen Formeln keine Rücksicht nehmen. Die

[1] Thomson phil. mag. (4), 11 p. 285, 1856.

[2] Le Roux, Ann. de chim. (4), 10, p. 201, 1867. Wied. El. Lehre, 2. Bd., S. 422.

[3] Edlund Pogg. Ann. 137, p. 474, 1869; 140, S. 435, 1870; 143, S. 404, 1871.

[4] Bouty C. R. 90, p. 987, 1880; Wied. El. Lehre 2. Band, S. 449.

Prüfung der Formel 36) durch absolute Messungen unternahm zuerst Budde in der ersten der citirten Abhandlungen. Er zeigte, dass für die Combination Cu Fe die Temperatur, für welche $de:dT=0$ wird, nicht bedeutend verschieden sein kann von der Temperatur, für welche p verschwindet. Für letztere fand er 245° C., während für die erstere Temperatur aus Gaugain's Messungen sich 264° C. ergibt. Da jedoch Budde p mittelst der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes FeCu selbst mass, welche in der Nähe dieser Temperatur gerade sehr klein wird, so konnte er naturgemäss nicht den höchsten Grad von Genauigkeit erzielen.

In der zweiten citirten Abhandlung erwähnt Budde S. 285, dass er für ein aus Antimon und Kupfer gebildetes Thermoelement direct sowohl $Tde:dT$ als auch p (letzteres mittelst des Eiscalorimeters) gemessen und letztere Grösse gleich 92% der ersteren gefunden habe, wodurch er ihre Gleichheit für genügend erwiesen halte; allein er bezeichnet seine Versuche selbst als Vorversuche und gibt nähere Details nicht an.

Ausführlichere Versuche wurden von Naccari und Bellati angestellt. Dieselben fanden in der ersten Abhandlung $Tde:dT$ für Bi—Cu mittelst einer Interpolationsformel gleich 0·0459, während das Experiment ergab $p=0\cdot03046$. In der zweiten Abhandlung fand Naccari für Fe—Zn p zwischen 0·00578 und 0·00646 liegend, $Tde:dT$ aber gleich 0·005923.

Da an verschiedenen Metallindividuen angestellte Beobachtungen niemals untereinander vergleichbare Zahlen liefern, so wollen wir diese letzteren Beobachtungen zu Grunde legen, um die in der Theorie vorkommenden Grössen, soweit es angeht, numerisch zu berechnen. Als Einheiten sollen dabei durchwegs der Centimeter, die Secunde, die Masse des Gramms (g), der Grad Celsius (1°), die Grammcalorie (cal), endlich die elektromagnetische Einheit der Stromstärke, elektromotorischen Kraft und Elektricitätsmenge benutzt werden. Die letztere werde mit $E=\sqrt{cmg}$ bezeichnet; sie ist gleich 10 Coulomb.

Es ist eine Grammcalorie

$$cal = 42\,.\,10^6 (cm)^2 g : (sec)^2.$$

[1] Naccari und Bellati, atti del R. istituto Veneto, [5], 4, p. 1, 1878 [5], 5, pag. 58, 1879; Wied. El. Lehre, 2. Bd. S. 450.

Naccari und Bellati fanden die elektromotorische Kraft von Bi—Cu bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 der Löthstellen gleich

$$e = 11(T_1 - T_2)(878 - \frac{T_1 + T_2}{2}) \frac{\sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2}$$

was für 24° C. liefert

$$\frac{de}{dT} = a - \alpha = \frac{6400\sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2 . 1°} = \frac{15.10^{-5}\, cal}{1° . E}$$

a und α sind jetzt selbstverständlich nicht die Werthe dieser Constanten für Bi und Sb sondern für Bi und Cu. Hieraus folgt weiter für 24° C.

$$\frac{Tde}{dT} = \frac{19.10^5\sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2} = \frac{0.045\, cal}{E}.$$

Bequerel [1] fand die elektromotorische Kraft des Thermoelementes Bi—Cu zwischen 0° und 100° gleich 0·0039 Dan =

$$0.0043 \text{ Volt} = \frac{43.10^4\sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2},$$

woraus, wenn man sich erlaubt, die elektromotorische Kraft zwischen diesen Grenzen der Temperaturdifferenz proportional zu setzen, folgt

$$\frac{de}{dT} = \frac{4300\sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2 1°}.$$

Die grosse Verschiedenheit dieser Zahl von der obigen dürfte zum geringeren Theile durch Beobachtungsfehler, zum grösseren durch individuelle Verschiedenheiten der Metallindividuen zu erklären sein. Nach Thomson's Angabe [2] wäre

$$de : dT = 7140\sqrt{g(cm)^3} : (sec)^2 1° \text{ für } Bi—Cu.$$

Die Peltier'sche Wärme ist nach Naccari (l. c.) ebenfalls für Bi—Cu bei 24° C.

$$p = \frac{0.03\, cal}{E} = \frac{126.10^4\sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2} = b - \beta.$$

---

[1] Bequerel, Ann. de chim. et phys. (4), 8, pag. 413, 1866.

[2] Thomson, phil. mag. (4), 11, pag. 286, 1856.

Würde man also annehmen, dass die specifische Energie der Elektricität beim Übergange von einem Metalle ins andere sich nicht ändert, dass also die Peltier'sche Wärme blos durch Kohlrausch's Mitführungswirkung entsteht, so würde folgen, dass eine elektromagnetische Elektricitätseinheit, also 10 Coulomb 0·03 Grammcalorien im Kupfer mehr als im Wismuth in der positiven Stromrichtung mitführen.

Le Roux (l. c.) verwandte einen Strom, welcher während der Versuchszeit 1·314 g Cu reducirte. Da die elektromagnetische Elektricitätsmenge Eins 3·281 Mgr. Cu reducirt, so lieferte le Roux's Strom während der Versuchszeit rund 400 E. Während derselben Zeit war die gesammte entwickelte Peltier'sche Wärme bei Bi—Cu 21·3 *cal*, was liefert $p = 0{\cdot}053$, welcher Werth wieder nur in der Grössenordnung mit dem obigen Werthe übereinstimmt. Für die Combination Sb—Cu ist die Peltier Wärme nach le Roux's Messungen etwa $4^1/_2$mal so klein. Die elektromagnetische Leitungsfähigkeit des Wismuths ist nach den Versuchen Prof. Ettingshausen's

$$k = \frac{5.10^{-6}\, sec}{(cm)^2},$$

während nach demselben die (innere) Wärmeleitungsfähigkeit

$$g = \frac{0.015\, cal}{cm\, sec\, 1^\circ} = \frac{63.10^4\, cm\, g}{(sec)^3\, 1^\circ}$$

ist. Man hat daher

$$\frac{g}{k} = \frac{3.10^3\, cal\, cm}{(sec)^2\, 1^\circ} = \frac{126.10^9\, cm^3\, g}{(sec)^4\, 1^\circ}$$

$$\frac{gT}{k} = \frac{35.10^{12}\, cm^3 g}{(sec)^4}.$$

Wegen der nahen Proportionalität von g und k nach dem Wiedemann-Franz'schen Gesetze wollen wir für $\frac{\gamma T}{\varkappa}$ denselben Werth annehmen, wodurch beiläufig folgen würde

$$2\sqrt{\frac{gT}{k}} + 2\sqrt{\frac{\gamma T}{\varkappa}} = \frac{24.10^6 \sqrt{g(cm)^3}}{(sec)^2} = \frac{4}{7} \cdot \frac{cal}{e}.$$

Es wäre also die durch die Ungleichung 37) bestimmte oberen Grenze für den Unterschied von p und $Tde:dT$ etwa 37mal so gross, als der von Naccari und Bellati experimentell gefundene Unterschied. Diese obere Grenze könnte aber, wenn man auf die Ungleichung 31) zurückgeht, nur erreicht werden, wenn a und b für Kupfer und Wismuth nahe gleiche, aber entgegengesetzt bezeichnete Werthe hätten; sie würde halb so gross, wenn man annähme, dass die Werthe der Grössen a und b für Kupfer viel kleiner als für Wismuth sind; dann wäre nahe $a = de:dT$, $b = p$ und nach Ungleichung 31)

$$Tde:dT - p \leqq 2\sqrt{gT:k},$$

wobei der Ausdruck rechts sich blos auf Wismuth bezieht.

Selbstverständlich kann jedoch durchaus nicht behauptet werden, dass die Unterschiede, welche sowohl Naccari als auch die übrigen genannten Experimentatoren zwischen $Tde:dT$ und p fanden, nicht auch aus blossen Beobachtungsfehlern erklärbar wären. Die angeführten Versuche beweisen also jedenfalls, dass die Gleichung 36) in vielen Fällen mit ziemlicher Annäherung erfüllt ist; einen unzweifelhaften Beweis aber, dass diese Gleichung exact erfüllt sei, scheinen sie mir ebenso wenig zu bieten, als die theoretischen Schlussfolgerungen von Clausius, Thomson, Budde etc. Die Entscheidung dieser, wie ich glaube, für unsere Vorstellung von der Natur der thermoelektrischen Processe, ja der Arbeitsleistung durch Wärme überhaupt, so wichtigen Frage dürfte nur durch noch weit exactere Versuche, wie sie wohl nur mit dem Eiscalorimeter möglich sind, beantwortet werden können.

Seitdem dies niedergeschrieben wurde, hat Jahn in einer im chemischen Institute der Grazer Universität ausgeführten Experimentaluntersuchung alle Schwierigkeiten derartiger Versuche überwunden und gefunden, dass für einige Metallcombinationen namentlich Zn—Cu, Cd—Cu und Ag—Cu der Thomsonsche Satz in der That nicht genau gilt. Seine Versuche werden demnächst publicirt werden.

Adoptiren wir auch bezüglich der Entstehung der thermoelektromotorischen Kräfte die Anschauung Kohlrausch's (l. c.), so hätte die Differenz der von diesem mit α bezeichneten Grössen für Wismuth und Kupfer den Werth:

$$\frac{k}{g}(a - \dot{\alpha}) = \frac{2\sqrt{gcm}}{cal} = \frac{2E}{cal},$$

d. h. also, wenn keine elektrische Potentialdifferenz entgegenwirken würde, so würde eine Grammcalorie im Kupfer zwei elektromagnetische positive Elektricitätseinheiten mehr, als im Wismuth mit sich führen. Natürlich würde diese Zahl einen kleineren, eventuell auch grösseren Werth haben können, wenn man ausserdem noch eine thermoelektromotorische Kraft an den Contactstellen annimmt. Ebenso könnte man auch wesentlich grössere Werthe der durch den elektrischen Strom mitgeführten Wärme entweder durch die Annahme erklären, dass die Wärme in allen Metallen mit nahe gleicher Geschwindigkeit in gleicher Richtung fortgeführt wird, oder dass beim Übergang von einem Metalle zum andern die Elektricität eine Energieveränderung erfährt; die in Folge dessen freiwerdende oder gebundene Wärme müsste dann sehr nahe dadurch compensirt werden, dass der Berührungsstelle der Metalle durch Wärmemitführung nahe die gleiche Wärmemenge entzogen, respective zugeführt wird. (Vergl. Budde, 3. Abh. S. 697.) Eine Energieänderung der Elektricität beim Übergange von einem Metalle in ein anderes, welche Wärme bindet oder frei macht, kann nun in doppelter Weise bewirkt werden. Entweder findet daselbst ein nicht durch eine Molekularanziehung, sondern durch Wärmebewegung bewirkter Potentialsprung statt, oder es kommt nach Budde's Vorstellung der Elektricität in den verschiedenen Metallen verschiedene rein kinetische Energie zu. Ein durch blosse Anziehung der ponderabeln Moleküle gegen die Elektricität bewirkter Potentialsprung kann, wie schon Clausius (Pogg. Ann. Bd. XC, S. 517, 520, mechan. Wärmel. S. 173, 175) zeigte, zu keiner Wärmeentwicklung an der Contactstelle durch den Strom Veranlassung geben. Auch ein solcher Potentialsprung könnte mit der Temperatur veränderlich sein, aber niemals zu einem Thermostrome Veranlassung geben, da immer die Potentialsprünge an der Berührungsstelle durch allmälige Potentialänderungen längs der an einer Stelle erwärmten, an der anderen abgekühlten Metalle gerade aufgehoben werden müssten, wie es nach der alten Contacttheorie geschähe, wenn man einen geschlossenen Kreis von lauter durchaus gleich

temperirten Leitern 1. Ordnung bildete, von denen jedoch einer an einem Ende Kupfer, am anderen Zink, im Verlaufe seiner Länge aber eine Legirung aus Kupfer und Zink wäre, die ganz allmälig von reinem Zink zu reinem Kupfer überginge. Sobald dagegen die Anziehung der Moleküle gegen die Elektricität theilweise durch die Wärmebewegung selbst bedingt wird, wie der Gasdruck nach der kinetischen Gastheorie oder wie die Gasabsorption bewirkenden Kräfte, welche jedenfalls auch durch die Molekularbewegung wesentlich modificirt werden, werden sie auch zu Thermoströmen und zum Peltier-Phänomen Veranlassung geben müssen.

Es kann also auch, wie bekannt, aus dem Peltier-Effecte durchaus kein Schluss auf den an der betreffenden Stelle stattfindenden Potentialsprung gemacht werden. In einem geschlossenen Stromkreise muss allerdings, wenn keinerlei Arbeit geleistet wird, die gesammte erzeugte Wärme gleich der Stromarbeit, also dem Producte aus der im Stromkreise thätigen elektromotorischen Kraft in die durchgegangene Elektricitätsmenge sein. Ebenso muss die gesammte, zwischen zwei beliebigen gleichbeschaffenen Elektroden entwickelte galvanische Wärme gleich der Potentialdifferenz derselben multiplicirt mit der durchgegangenen Elektritätsmenge sein, falls diese sich blos in Wärme verwandelt. Sind dagegen die Elektroden von ungleichem Materiale oder haben ungleiche Temperatur, so ist dieser Schluss nicht mehr erlaubt. Analog muss auch, wenn man eine incompressible Flüssigkeit durch ein Röhrensystem pumpt, die durch Reibung daselbst erzeugte Wärme gleich der mit dem durchgegangenen Flüssigkeitsvolumen multiplicirten Druckdifferenz am Anfange und Ende des Röhrensystemes sein, sobald die Flüssigkeit sonst keine Arbeit leistet, ihre lebendige Kraft verschwindet und Anfang und Ende des Röhrensystemes in derselben Horizontalebene liegen. Kann dagegen das Gewicht der Flüssigkeit nicht vernachlässigt werden, und ist zwischen der Eintritts- und Austrittsstelle derselben eine Niveaudifferenz, so muss bei Berechnung der erzeugten Wärme auch die Hebungsarbeit der Flüssigkeit mitberücksichtigt werden. Ebenso könnte dem Eintritte der Elektricität durch Kupfer (etwa aus einer

unendlichen Kupferkugel) und dem Austritte durch Zink (etwa in ein ähnliches Zinkreservoir) eine Arbeit entsprechen.

Trotzdem scheint auch die Entladung statisch geladener Leiter durch Drahtcombinationen zu keinem weiteren Aufschluss zu führen. Denken wir uns z. B. eine Platte eines Metalles, dessen Moleküle die positive Elektricität anziehen (nennen wir es Zink), mit einer gleichen Platte eines anderen Metalles (Kupfer) metallisch verbunden, dessen Moleküle eine gleich grosse Anziehung gegen die negative Elektricität ausüben sollen. Das Zink wird sich positiv, das Kupfer negativ laden. Nun schieben wir über die Zinkplatte eine isolirte Cassette aus Zinkblech, welche die Platte überall einhüllt aber nirgends berührt. Eine ebensolche Cassette aus Kupferblech werde über die Kupferplatte geschoben. Bei passend gewählter positiver Ladung der Zink- und negativer der Kupfercassette werden sich hiebei die Ladungen der beiden Platten vollständig vereinigen. Die hiebei aufgewandte Arbeit würde in potentielle Energie verwandelt, wenn blos die Anziehungskräfte der Moleküle gegen die Elektricitäten überwunden werden. (Annahme *A*.)

Wenn das Überschieben sehr langsam erfolgt, so ist die elektromotorische Kraft, welche die Elektricitäten vereint, immer verschwindend klein, da diese die Differenz der Molekularanziehungen der Platten und der Abstossung der darübergeschobenen Elektricitäten ist; dann verschwindet auch die Joule'sche Wärme. Wird nun die leitende Verbindung der Platten unterbrochen und erst nach Entfernung der Cassetten wieder hergestellt, so laden sich beide Platten wieder, wobei sich die gesammte aufgespeicherte potentielle Energie wieder in Joule'sche Wärme des Ladungsstromes verwandelt, welche ebenso gross ist, als ob beide Platten aus Kupfer wären, ursprünglich diejenigen Ladungen hätten, die bei Zink und Kupfer den Endzustand bilden und hernach durch Kupfer leitend verbunden würden. Selbstverständlich soll hiemit nur gezeigt werden, dass die alte Contacttheorie in dieser Beziehung auf keinen inneren Widerspruch führt. Der Volta'sche Fundamentalversuch kann trotzdem im Wasserdampfe der umgebenden Luft seine wahre Ursache haben.

Kehren wir zur oben betrachteten Zink- und Kupferplatte zurück und nehmen (*B*) an: die Anziehung der ersteren gegen die

positive Elektricität werde durch blosse molekülare Bewegungserscheinungen bewirkt, so müsste bei Vereinigung der positiven Elektricität des Zinkes und der negativen des Kupfers allerdings die gesammte dabei aufgewandte Arbeit als Peltier'sche Wärme an der Contactstelle zwischen Zink und Kupfer zum Vorschein kommen. Bei der Wiederverbindung der Metalle nach Entfernung der Cassette würde dann dieselbe Peltier'sche Wärme wieder absorbirt und jetzt in Joule'sche Wärme des Ladungsstromes verwandelt. Nach Kohlrausch's Theorie dagegen (Annahme *C*) würde bei Vereinigung der positiven Elektricität des Zinkes mit der negativen des Kupfers blos Wärme von den Metalloberflächen zur Berührungsstelle von Zink und Kupfer getrieben, so dass die als Peltier'sche Wirkung erscheinende Wärme an der Oberfläche der Metalle wieder absorbirt würde.

Setzen wir nun voraus, die unter (*B*) und (*C*) angenommenen Wirkungen bestünden gleichzeitig, so könnte ganz gut die nach (*B*) entstandene Peltier'sche Wärme durch Kohlrausch-Effect gerade aufgehoben werden, so dass nur durch den letzteren Effect an den Metalloberflächen Wärme frei würde, wo sie zudem noch durch gewöhnlichen Peltier-Effect beim Übergange der Elektricität aus der anhaftenden Luftschicht oder auch aus der Oberflächenschicht des Metalles selbst in das Innere desselben beliebig modificirt werden könnte. Es wäre also auch unter den Annahmen (*B*) und (*C*) Spannungsdifferenz ohne beobachtbare Peltier-Wärme, sowie umgekehrt Peltier-Wärme ohne jede Spannungsdifferenz erklärlich.

Sehr eigenthümliche Consequenzen ergeben sich namentlich in den Fällen, wo a und b solche Werthe haben, dass in Formel 30) das Gleichheitszeichen gilt, dass also unter Mitberücksichtigung der geleiteten Wärme $\int \frac{dW}{T} = 0$ werden kann. Diese Fälle bilden gewissermassen das der Thomson-Budde'schen Theorie gerade entgegengesetzte Extrem. Wenn ich hier ein wenig auf die Discussion dieser Fälle eingehe, so ist dies natürlich nicht etwa so aufzufassen, als ob ich an die Möglichkeit von Körpern oder gar an deren Vorhandensein in der Natur glauben würde, an denen derartige extreme Fälle rein realisirt sind; sicher hat

für keinen in der Natur vorkommenden Körper die Grösse $aT-b$ auch nur den zehnten Theil jenes Werthes, welcher nothwendig wäre, damit derartige Fälle eintreten und welcher durch die Formel 31) gegeben ist, sobald man daselbst das Gleichheitszeichen setzt. Nur eine kleine Verschiedenheit der Grösse $aT-b$ von 0, also eine kleine Hinneigung zu den jetzt zu betrachtenden Extremen halte ich für möglich.

Um einen ganz speciellen Fall vor Augen zu haben, nehmen wir an, dass beide Drähte gleich lang und durchaus gleich dick sind und Elektricität und Wärme gleich gut leiten, das heisst also,

$$\lambda = l,\ \varphi = f,\ \varkappa = k,\ \gamma = g;$$

letztere sechs Grössen sollen auch constant sein.

Ferner sollen die Grössen a und b für den zweiten Körper den gleichen aber entgegengesetzt bezeichneten Werth haben, als für den ersten Körper, also

$$\alpha = -a,\ \ \beta = -b;$$

Um auch bezüglich der Temperaturvertheilung in den Drähten einen bestimmten Fall vor Augen zu haben, soll immer sowohl den Löthstellen, als auch den Längenelementen der Drähte soviel Wärme zugeführt oder entzogen werden, dass die Temperatur eine lineare Function von s und σ wird, so dass

$$\frac{ds}{dT} = \frac{d\sigma}{dT} = s' = \sigma' = \frac{l}{T_2 - T_1} \text{ ist.}$$

Soll $\int \frac{dW}{T} = 0$ sein, so muss in Formel 31) das Gleichheitszeichen gelten, und ausserdem nach Formel 33)

$$\frac{fg}{s'} + \frac{\varphi\gamma}{\sigma'} + i(b-\beta-aT+\alpha T) + i^2 T\left(\frac{s'}{kf} + \frac{\sigma'}{\varkappa\varphi}\right) = 0 \qquad 38)$$

sein. Soll diese Gleichung für alle Längenelemente gelten, so muss daraus i unabhängig von T herauskommen, was am leichtesten erzielt werden kann, wenn man setzt:

$$k = \varkappa = c.T,$$

wobei c eine Constante ist und annimmt, dass auch g von der Temperatur unabhängig ist. Die Formel 31) liefert dann:

$$b - aT = 2\sqrt{\frac{g}{c}} \qquad 39)$$

und die Gleichung 38) ist durch alle diese Werthe erfüllt.

Der Gesammtwiderstand beider Drähte ist

$$r = 2\int\frac{ds}{kf} = \frac{2lL}{cf(T_2 - T_1)} \qquad 40)$$

wobei

$$L = \log \text{nat.}\frac{T_2}{T_1}. \qquad 41)$$

Die in Gleichung 39) vorkommende Quadratwurzel kann das positive oder negative Zeichen haben, muss aber das Zeichen, welches sie daselbst hat, in allen folgenden Rechnungen beibehalten. Die Gleichung 39) wird in sehr einfacher Weise erfüllt wenn man annimmt, dass b unabhängig von der Temperatur ist und setzt:

$$a = -\frac{h}{T}$$

wobei h ebenfalls von der Temperatur unabhängig ist, und der Gleichung genügt:

$$b - h = 2\sqrt{\frac{g}{c}}. \qquad 42)$$

Der elektromotorischen Kraft des Thermostromes wirkt eine äussere elektromotorische Kraft ε entgegen, so dass die gesammte elektromotorische Kraft

$$E = 2hL - \varepsilon$$

ist. Die Stromstärke ist

$$i = \frac{cf(T_2 - T_1)(2hL - \varepsilon)}{2lL}. \qquad 42)$$

Es wird daher:

$$\left.\begin{aligned} W_1 = -W_2 &= \frac{2f(T_2 - T_1)(g + hbc)}{l} - \frac{bcf\varepsilon(T_2 - T_1)}{lL} \\ dw = d\Omega &= \frac{\varepsilon dTcf(T_2 - T_1)}{4TlL^2}(\varepsilon - 2hL). \end{aligned}\right\} \qquad 43)$$

Es ist:

$$W_1 + W_2 + \int_{T_1}^{T_2} dw + \int_{T_1}^{T_2} d\Omega = -\varepsilon i,$$

wie es der erste Hauptsatz erfordert. Ferner

$$\sum \frac{dW}{T} + \frac{W_1}{T_2} + \frac{W_2}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dw}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\Omega}{T} = \frac{cf(T_2-T_1)^2}{2lT_1T_2L^2}[(b+h)L-\varepsilon]^2 \quad 44)$$

Da diese Grösse niemals negativ werden kann, ist auch der zweite Hauptsatz stets erfüllt. Jedoch verschwindet $\int \frac{dW}{T}$ für $\varepsilon = (b+h)L$, also für

$$i = \frac{cf(T_2-T_1)(h-b)}{2l} = -\frac{f(T_2-T_1)\sqrt{gc}}{l}. \quad 45)$$

In diesem extremen Falle könnte also die Wärmeleitung durch den elektrischen Strom dermassen aufgehoben werden, dass der Process trotz des Mitwirkens der Wärmeleitung innerhalb gewisser Grenzen umkehrbar wäre. Specialisiren wir noch weiter und setzen $b = -h$, so würde diese angenäherte Umkehrbarkeit für sehr kleine Werthe von ε eintreten. Dann wäre

$$b = -h = \sqrt{g:c}$$

$$i = -cf(T_2-T_1)(2bL+\varepsilon) : 2lL$$

$$W_1 = -W_2 = -bcf\varepsilon(T_2-T_1) : lL$$

$$dw = d\Omega = cf\varepsilon(T_2-T_1)(\varepsilon+2bL)dT : 4TlL^2$$

$$\sum \frac{dW}{T} = \frac{cf(T_2-T_1)^2\varepsilon^2}{2lT_2T_1L^2} \quad 46)$$

Es würde also ohne äussere elektromotorische Kraft die den Löthstellen durch Leitung entzogene Wärme durch die Peltier'sche Wärme vollständig compensirt; die zur Erhaltung der Thermostromes erforderliche Wärme aber den Elementen des Drähte in einer solchen Weise entzogen, dass sich dabei unter Mitberücksichtigung der Joule'schen Wärmeentwickelung die Wärmeübergänge von kälteren zu heisseren, mit denen von heisseren zu kälteren Stellen gerade compensiren würden. Man könnte glauben, dass dieser Thermostrom, sobald er Arbeit leiste,

sofort mit dem zweiten Hauptsatze in Widerspruch gerathen müsse; die Formeln zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Denn wirkt eine elektromotorische Kraft ε ausserdem im Stromkreise, so superponirt sich hierüber ein Vorgang, welcher für sehr kleine ε nahe umkehrbar ist. Die durch Peltier-Effect von der einen Löthstelle zur anderen übergeführte Wärme findet in der in den Drahtelementen entwickelten Joule'schen und Thomson'schen Wärme ihre Compensation (im Sinne wie Clausius dieses Wort in seinen grundlegenden Abhandlungen über den zweiten Hauptsatz gebraucht). Nur ein Glied von der Grössenordnung ε^2 bleibt uncompensirt; dasselbe entspricht genau der Entropieänderung, welche durch die Verwandlung von Arbeit in Joule'sche Wärme bewirkt würde, sobald die elektromotorische Kraft ε in einem Stromkreise wirken würde, in welchem jedes Element dieselbe Temperatur und denselben Widerstand wie in dem Falle der Fig. 1 hätte, in welchem aber gar keine thermoelektrischen, Peltier'schen und Thomson'schen Wirkungen aufträten. Es ist nämlich der in Gleichung 46) gegebene Werth von

$$\int \frac{dW}{T} = \int \frac{j^2 dr}{T},$$

wobei $j = \varepsilon : r$ der Strom ist, welcher durch die elektromotorische Kraft ε allein im Stromkreise erzeugt wird;

$$dr = ds : kf = ldT : cTf(T_2 - T_1)$$

ist der Widerstand des Elementes ds und die Integration ist über beide Drähte zu erstrecken.

Setzt man $b = 0$, $h = -2\sqrt{g : c}$, so erhält man einen Specialfall, in welchem die Peltier'sche Wärme ganz verschwindet, setzt man $h = 0$, $b = 2\sqrt{g : c}$ einen solchen, in welchem Peltier'sche Wärme ohne thermoelektromotorische Kraft auftritt; für beide muss die Stromstärke 45) durch eine äussere elektromotorische Kraft hergestellt werden, wenn $\int (dW : T) = 0$ sein soll. Ich bemerke nochmals, dass ich diese Abschweifung nur zur Veranschaulichung der Bedeutung der Formeln an ihren extremsten Consequenzen machte, nicht als ob ich glaubte, dass diese an einem wirklichen Materiale auch nur angenähert realisirt sind.

Einen Fall, wo der aus Gleichung 38) folgende Werth von i abhängig von T wird, wo also nur zwischen unendlich nahen Temperaturgrenzen $\int(dW:T)=0$ werden könnte, erhielte man, wenn man setzte:

$$\varkappa = k = c:T,\ a = -\alpha = \sqrt{g:c},\ b = -\beta = -aT,$$
$$\lambda = l,\ f = \varphi,\ g = \gamma,$$

dann müsste man haben, wenn wieder T lineare Function von s und σ sein soll:

$$r = (T_1+T_2)l:cf$$
$$i = [2a(T_2-T_1)-\varepsilon]cf:l(T_2+T_1)$$
$$W_1 = \frac{2cfT_1a}{l(T_2+T_1)}[\varepsilon-2a(T_2-T_1)] + \frac{2gf(T_2-T_1)}{l} =$$
$$= \frac{2cfa}{l(T_2+T_1)}[\varepsilon T_1 + a(T_2-T_1)^2]$$
$$\int dW = \int d\Omega = i^2r - \frac{2a(T_2-T_1)}{l} = \frac{cf}{l(T_1+T_2)}[\varepsilon^2-4a^2(T_2-T_1)^2]$$

W_2 entsteht aus W_1 durch Wechsel des Zeichens von ε und Vertauschung von T_1 und T_2. —

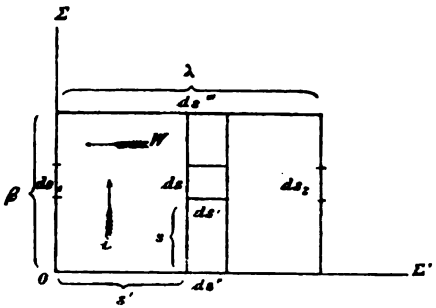
Es scheint, dass dieselben Betrachtungen, welche wir bisher auf die gewöhnlichen thermoelektrischen Erscheinungen anwandten, auch bezüglich der Erscheinungen gemacht werden können, welche Ettingshausen und Nernst bei Gelegenheit von Experimenten auffanden,[1] welche sie behufs experimenteller Prüfung meiner Theorie des Hall'schen Phänomens[2] anstellten. Letztere Erscheinungen finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass in einer rechteckigen in einem homogenen Magnetfelde senkrecht zu den Kraftlinien aufgestellten Wismuthplatte, sobald sie ihrer Länge (λ) nach von einem Wärmestrome durchflossen wird, eine elektromotorische Kraft in der Richtung ihrer Breite (β) auftritt. Vergl. Fig. 3. Die Länge denken wir uns horizontal, die Breite vertical. Verbindet man zwei vis à vis liegende, also gleich temperirte Stellen des Randes durch einen Kupferdraht, so entsteht demgemäss in diesem ein elektrischer Strom. Die

[1] Anzeiger d. Wr. Akad. v. 20. Mai 1886.

[2] Anzeiger d. Wr. Akad. v. 8. April 1886.

Verhältnisse liegen in diesem Falle insofern sogar noch einfacher als bei gewöhnlichen Thermoelementen, dass hier der ganze Kupferdraht vollkommen gleich temperirt sein kann und daher nur in einem der Metalle thermoelektrische Kräfte auftreten. Dieselbe Rolle, welche in Fig. 1 der Wismuthdraht spielte, spielt jetzt ein beliebiger, aus der Platte parallel der Breitenrichtung herausgeschnitten gedachter Streifen, von unendlich kleiner Breite ds' und dem Querschnitte $\delta ds'$, da δ die Dicke der Wismuthplatte ist. s ist jetzt die Entfernung eines derartigen Querschnittes von dem einen Plattenrande und entspricht

Fig. 3.



dem, was früher Abscisse des Querschnittes hiess. Die Platte sei ein für allemal unter dem Einflusse einer bestimmten magnetischen Kraft und alle Grössen sollen sich auf diesen Zustand beziehen (z. B. die elektrische, die Wärmeleitungsfähigkeit etc.). Die Temperaturdifferenz an beiden Seiten des Streifens ds' sei dT, dann bestehe auf der Länge des Streifenelementes ds die elektromotorische Kraft $a.\frac{dT}{ds'}.ds$, also auf dem ganzen Streifen die elektromotorische Kraft $a.\beta.\frac{dT}{ds'}$, wobei a Function der Temperatur sein kann. Wir bezeichnen dies als den Fall I.

Um die Analogie mit der gewöhnlichen Thermoelektricität zu vervollständigen, nehmen wir ferner an, dass, wenn alle Punkte der natürlich immer im Felde befindlichen Platte bei gleicher Temperatur erhalten werden und diese in der Richtung der Breite von einem durch äussere elektromotorische Kräfte erzeugten elektrischen Strome von der totalen Intensität J durchflossen wird, am linken Rande, welcher im Falle I kälter war, die

Wärme $b\beta J:\lambda$ in der Zeiteinheit entwickelt wird; die gleiche Wärme wird am vis-à-vis liegenden Rande in der Zeiteinheit absorbirt.[1] Wir bezeichnen jetzt die Constanten für Wismuth mit denselben Buchstaben, wie früher für Antimon, was zu keinem Irrthum führen kann, da wir es jetzt blos mit einem Metalle zu thun haben. Man sieht leicht ein, dass nun alle Betrachtungen, welche früher von jedem einzelnen Metalle der thermoelektrischen Kette gemacht wurden, auf das im magnetischen Felde befindliche Wismuth anwendbar sind.

Sei die linke untere Ecke der Wismuthplatte Coordinatenursprung, die Abscissenaxe $O\Sigma'$ parallel der Länge, die Ordinatenaxe $O\Sigma$ parallel der Breite der Platte, in welcher die Temperatur T beliebig vertheilt sei und in welcher der Querschnitt $\delta ds'$ jedes Streifens von einem beliebigen elektrischen Strome durchflossen sei, dessen Gesammtintensität $i = j\delta ds'$ sei, so dass also j die Stromdichtigkeit an der betreffenden Stelle bezeichnet. Nur sollen die elektrischen Ströme durchweg parallel der Ordinatenaxe $O\Sigma$ fliessen und es soll allenthalben $dT:ds = 0$ sein. Dann ist die im Parallelepipede $\delta ds ds'$ während der Zeit dt entwickelte Wärme nach Analogie des Ausdruckes 24), welcher jedoch mit dt zu multipliciren und in welchem $i = jf$, $f = \delta ds'$ zu setzen ist:

$$dW = dt ds ds' . \delta \left[\frac{d}{ds'} \left(g \frac{dT}{ds'} \right) + j \frac{db}{dT} \cdot \frac{dT}{ds'} - aj \frac{dT}{ds'} + \frac{j^2}{k} \right]. \quad 47)$$

In einem Elemente ds_1 des linken Plattenrandes wird durch Wirkung des elektrischen Stromes die Wärmemenge

$$Q = \delta dt ds_1 bj \quad 48)$$

entwickelt, durch Wärmeleitung tritt daselbst während derselben Zeit die Wärmemenge

$$Q' = dt \, . \, ds_1 \, . \, \delta g dT : ds' \quad 49)$$

auf. In ganz analoger Weise verschwindet am vis-à-vis liegenden Randelemente ds_2 die Wärmemenge $\delta dt ds_2 bj$ in Folge der ersten und $\delta dt ds_2 g dT : ds'$ in Folge der zweiten Wirkung. Die elektro-

[1] Vergl. die Versuche v. Ettingshausen, Anz. der Wr. Akad. Nr. II vom 13. Jänner 1887.

motorische Kraft zwischen den beiden Randelementen ds'' und ds''' ist:

$$e = a\beta dT : ds'. \qquad 50)$$

Es bleiben sonst alle früheren Schlüsse unverändert anwendbar, nur dass das Maximum des Temperatur- und Potentialgefälles jetzt nicht in dieselbe, sondern in zwei aufeinander senkrechte Richtungen fallen. Der erste Hauptsatz ist durch die aufgestellten Gleichungen bereits erfüllt; der zweite fordert wieder, dass

a and b are not the same as on p 1277

$$(aT - b) \leqq 2\sqrt{\frac{gT}{k}}$$

sei. Es kann daher, ohne Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze auch b das entgegengesetzte Zeichen wie a haben, was nach den Versuchen Ettingshausen's für Wismuth und Tellur in der That der Fall zu sein scheint. Es geht aus diesen Betrachtungen hervor, dass die Gleichungen, welche ich im Anzeiger der Wiener Akademie vom 17. März 1887 entwickelte, nicht ganz exact sind. Da daselbst gleichzeitig das Vorhandensein eines Temperaturgefälles in der Richtung der Breite β und eines elektrischen Stromes in der Richtung der Länge λ der Platte angenommen wird, so darf nicht einfach die Wärme, welche auf der einen Seite austritt, von der Summe der Joule'schen und derjenigen Wärme abgezogen werden, welche an der anderen Seite eintritt, um die Wärmeanhäufung in einem Volumelemente der Platte zu finden, sondern es muss auch noch das Glied $j\frac{db}{dT}\cdot\frac{dT}{ds'} - aj\frac{dT}{ds'}$ der Formel 47) berücksichtigt werden. Doch war in den Versuchen, auf welche sich meine Rechnungen vom 17. März 1887 bezogen, das Temperaturgefälle immer klein und daher dieses Glied unmerklich. Dagegen glaube ich, dass man den Einfluss dieses Gliedes ganz gut beobachten und daher meine gegenwärtigen Rechnungen experimentell controliren könnte, wenn man absichtlich sowohl den Strom j, als auch das Temperaturgefälle gross machte.

Über Flächen dritter Ordnung mit Knotenpunkten.

Von Dr. Gustav Kohn,

Privatdocent an der k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. November 1887.)

In einer im 95. Bande dieser Sitzungsberichte[1] abgedruckten Abhandlung habe ich für Curven vierter Ordnung mit Doppelpunkten nach einer einheitlichen Methode eine Reihe von Eigenschaften abgeleitet. Es verdient nun hervorgehoben zu werden, dass die dort angewandte Methode einer directen Übertragung auf Oberflächen dritter Ordnung mit Knotenpunkten fähig ist und auch hier insbesondere für den Fall dreier Knotenpunkte Resultate liefert, die nicht ohne Interesse sein dürften.

Zwei Identitäten sind es, auf welchen die Betrachtungen der citirten Abhandlung ruhen:[2]

$$1) \qquad S^3 - T^2 = D^2 F \quad \text{und}$$
$$2) \qquad T = KS + \Gamma D$$

Die sonst noch a. a. O. hergeleiteten Formeln 3)—12) sind aus diesen beiden Identitäten lediglich durch algebraische Transformationen gewonnen unter der Voraussetzung, dass D vom dritten Grade ist.

Wir wollen nun zeigen, dass Identitäten der Form 1) und 2) auch bestehen, wenn $F=0$ die Gleichung einer Fläche dritter

---

[1] Zur Theorie der rationalen Curven vierter Ordnung, März-Heft 1887.

[2] $F=0$ bedeutet dort die Gleichung einer Curve vierter Ordnung in Liniencoordinaten, $D=0$ die Gleichung ihrer Doppelpunkte, $S=0$ und $T=0$ liefern respective die Enveloppe vierter und sechster Classe der Geraden, welche von F in vier aequianharmonischen beziehungsweise harmonischen Punkten getroffen werden und K und Γ sind ganze Functionen der Liniencoordinaten.

Ordnung in Ebenencoordinaten u_1, u_2, u_3, u_4 und $D=0$ ihre Knotenpunkte darstellt, wenn ferner $S=0$ und $T=0$ beziehungsweise die Einhüllende vierter und sechster Classe der Ebenen bedeuten, welche die Fläche dritter Ordnung F in aequianharmonischen respective harmonischen Curven dritter Ordnung treffen.

Die Richtigkeit der Identität 1) folgt direct aus der Form

$$\alpha) \qquad S^3 - T^2 = 0,$$

in welcher Clebsch die Gleichung der allgemeinen Fläche dritter Ordnung dargestellt hat,[1] denn es treten bekanntlich beim Übergange von einer allgemeinen Fläche gegebener Ordnung, zu einer Fläche dieser Ordnung mit konischen Knotenpunkten, die Knotenpunkte als doppelte Classenscheitel auf.

Auch die Identität 2) kann in ganz analoger Weise gefolgert werden, wie dies a. a. O. für die entsprechende Identität geschehen ist, nämlich daraus, dass die Fläche T den gemeinsamen Ebenenort von S und D in einer Weise enthält, welche die Richtigkeit der Identität 2) (d. i. die Darstellbarkeit von T in der Form $KS+\Gamma D$, wo K und Γ ganze Functionen der Coordinaten u_1, u_2, u_3, u_4 bedeuten) verbürgt. Dieser gemeinschaftliche Ebenenort besteht nämlich aus den doppelt gezählten Berührungsebenen der Fläche F in ihren Knotenpunkten, indem diese Ebenen einfache Tangentialebenen der Fläche S sind, welche jede derselben im zugehörigen Knoten berührt. Auch die Fläche T berührt jede dieser Ebenen im zugehörigen Knotenpunkt, dieselben sind aber Doppeltangentialebenen dieser Fläche.

Den Nachweis für das eben behauptete Verhalten der Flächen S und T brauchen wir aber nicht direct zu erbringen, sondern können ihn auf die a. a. O. durchgeführten Betrachtungen zurückführen.

Diese Reduction wird geleistet durch Betrachtung des Tangentenkegels, welcher von einem beliebigen Punkte x der Fläche dritter Ordnung F an dieselbe gelegt werden kann. Dieser Kegel ist von der vierten Ordnung, er enthält die von seinem

---

[1] Siehe Clebsch, Über symbolische Darstellung der algebraischen Formen §. 17 im 59. Bde. des Crelle'schen Journals.

Scheitel x nach den Knotenpunkten von F zielenden Kanten doppelt und die durch x gehenden Ebenen, welche diesen Kegel in einem Büschel von vier aequianharmonischen respective harmonischen Strahlen treffen, sind nichts anderes als die durch x beziehungsweise an die Flächen S und T gehenden Tangentialebenen. Das letztere folgt daraus, dass eine beliebige durch x gelegte Ebene die Fläche F in einer Curve dritter Ordnung schneidet, den Tangentenkegel von x aber in den vier Tangenten, welche vom Punkte x dieser Curve dritter Ordnung an dieselbe gelegt werden können. Aus der citirten Abhandlung können wir jetzt das Resultat entnehmen (s. S. 321), dass die nach den Knotenpunkten von F von x aus gehenden Strahlen, für die Tangentenkegel der Flächen S und T Doppelkanten sind, dass diese Kegel längs dieser Doppelkanten dieselben Tangentialebenen besitzen wie der Tangentenkegel der Fläche F und dass diese Tangentialebenen für den Tangentenkegel von S einfache Tangentialebenen, für den Tangentenkegel von T dagegen Doppeltangentialebenen sind. Berücksichtigt man noch, dass das Punkt x ein ganz beliebiger Punkt der Fläche F ist, so erhellt die Richtigkeit des oben über die Flächen S und T Ausgesagten und damit auch die Richtigkeit der Identität 2).

Ein Theil der jetzt benutzten Eigenschaften von S und T ist auch leicht aus der geometrischen Definition dieser Enveloppen zu erkennen. Es ist nämlich bekannt, dass eine Curve dritter Ordnung die gleichzeitig aequianharmonisch und harmonisch ist, eine Spitze hat und umgekehrt, so dass die gemeinschaftlichen Ebenen von S und T aus den stationären Ebenen und den Berührungsebenen in den Knoten der Fläche F bestehen. Da ferner eine Curve dritter Ordnung mit Doppelpunkt, die aequianharmonisch oder harmonisch sein soll, eine Spitze besitzen muss, so sind die Tangentialebenen, die von einem Knotenpunkte der Fläche F an S und T gehen, nichts anderes als die Berührungsebenen der Fläche F im betreffenden Knoten.

Aus der Identität 2) folgt, dass die gemeinsamen Ebenen von D und KS identisch sind mit den gemeinsamen Ebenen von D und T und es können also die gemeinsamen Ebenen von K und D nichts anderes sein als die Berührungsebenen der Fläche F in den Knotenpunkten.

Diese Tangentialebenen sind daher nicht blos für T sondern auch für KS Doppeltangentialebenen, also vermöge der Gleichung 2) auch Doppeltangentialebenen von ΓD, d. h. dieselben werden von Γ berührt. Ausserdem folgt aus 2), dass die stationären Ebenen von F, welche $S=0$ und $T=0$, nicht aber $D=0$ befriedigen, die Fläche Γ tangiren, während umgekehrt die gemeinsamen Ebenen von S und Γ auch T befriedigen.

Wir haben den Satz:

Besitzt eine Fläche dritter Ordnung beziehungsweise einen, zwei, drei konische Knotenpunkte, so bilden die Berührungsebenen in denselben zusammen mit den stationären Tangentialebenen der Fläche dritter Ordnung den gemeinsamen Ebenenort einer Fläche vierter Classe beziehungsweise mit einer Fläche fünfter, vierter, dritter Classe.

Die genannten Ebenen bilden nämlich den gemeinsamen Ebenenort der Flächen S und Γ.

Im Falle die Fläche dritter Ordnung vier Knotenpunkte besitzt, ist nicht nur K sondern auch Γ eine Fläche zweiter Classe und da nach Obigem jede dieser beiden Flächen die Berührungsebenen der Fläche dritter Ordnung in ihren vier Knotenpunkten tangirt, so haben diese Flächen zweiter Classe einen Ebenenort achter Classe gemein und sind daher identisch. Es folgt dann aus der Identität 2), dass diese Fläche zweiter Classe einen Bestandtheil der Fläche T bildet, so dass der Satz resultirt:

Besitzt eine Fläche dritter Ordnung vier Knotenpunkte, so tangiren deren vier Berührungskegel dieselbe Fläche zweiten Grades und die Tangentialebenen dieser Fläche zweiten Grades treffen die Fläche dritter Ordnung in harmonischen cubischen Curven.

Die Reciproke einer Fläche dritter Ordnung mit vier Knotenpunkten ist bekanntlich die Steiner'sche Römerfläche und von dieser ist bekannt, dass die Berührungskegelschnitte ihrer vier Doppeltangentialebenen auf einer Fläche zweiter Ordnung liegen. Dass aber diese Fläche zweiter Ordnung einen Bestandtheil des Orts der Punkte bildet, von denen harmonische Tangentenkegel dritter Ordnung an die Steiner'sche Fläche gehen, dürfte noch nicht bemerkt worden sein.

Unter der Voraussetzung, dass D vom dritten Grade in den n ist (d. h. unter der Voraussetzung, dass die Zahl der Knotenpunkte von F gleich drei ist), lässt sich aus 1) und 2) eine Reihe von weiteren Identitäten ableiten. Dies ist schon a. a. O. geschehen und die abgeleiteten Identitäten lauten:

$$3) \quad S^3 - K^2S - 2K\Gamma D = D^2I$$
$$4) \quad F = IS - \Gamma^2$$
$$5) \quad S - K^2 = D\delta$$
$$6) \quad K\delta - 2\Gamma = D$$
$$7) \quad K = I - \delta^2$$
$$8) \quad F = K^2C + \tfrac{1}{4}D[2\delta(K+2I) - D]$$
$$9) \quad C = I - \tfrac{1}{4}\delta^2$$
$$10) \quad F = I^2K - \Gamma(2\delta I + \Gamma)$$
$$11) \quad F = I^3 - J^2$$
$$12) \quad J = \delta I + \Gamma.$$

Es macht nun keine Schwierigkeit diese Formeln geometrisch zu interpretiren.

Von der Fläche zweiter Ordnung K ist schon oben gezeigt, dass sie von den Berührungsebenen der Fläche F in den Knotenpunkten tangirt wird. Die Fläche zweiter Ordnung I berührt nach 3) die stationären Ebenen von F, nämlich die Ebenen, für welche $S = 0$ und $\Gamma = 0$ nicht aber $D = 0$ erfüllt ist. Durch jeden Knotenpunkt unserer Fläche F gehen ausser den beiden Verbindungslinien mit den anderen Knotenpunkten noch zwei ganz auf der Fläche F gelegene Gerade und die Gleichung 8) lässt erkennen, dass diese drei Geradenpaare sämmtlich auf der Fläche zweiter Classe C liegen, indem vermöge 8) die Tangentialebenen von F, welche durch die Knotenpunkte dieser Fläche gehen und anderwärts berühren (d. h. die Ebenen, für welche $F = 0$ und $D = 0$ ist, ohne dass $K = 0$ wäre), von der Fläche C tangirt werden.

Mit Rücksicht auf die Gleichungen 7) und 9) können wir also den Satz aussprechen:

Besitzt eine Fläche dritter Ordnung F drei Knotenpunkte, so tangiren deren Berührungskegel eine Fläche zweiten Grades K, die stationären Ebenen von F eine zweite Fläche zweiten Grades I und die sechs

auf der Fläche F gelegenen Geraden, die nur je einen Knotenpunkt dieser Fläche enthalten, liegen auf einer dritten Fläche zweiten Grades C. Diese drei Oberflächen zweiten Grades K, I, C, berühren einander längs eines Kegelschnitts.

Ferner folgt aus der Gleichung 5), dass die gemeinschaftlichen Tangentialebenen dieser drei Oberflächen die Fläche F in aequianharmonischen Curven dritter Ordnung schneiden, indem sie die Berührungsebenen der Fläche S in ihrem Knotenpunkte δ sind. Aus der Gleichung 6) geht hervor, dass die Fläche dritter Classe Γ, welche die stationären Ebenen der Fläche F und die Berührungsebenen ihrer drei Knotenpunkte tangirt, die Verbindungslinien jenes Punktes δ mit den Knotenpunkten enthält.

Ein directer Zusammenhang zwischen diesen Betrachtungen und den a. a. O. durchgeführten wird, wie schon oben angedeutet, hergestellt, wenn man zwischen den Ebenencoordinaten u_1, u_2, u_3, u_4 eine lineare Relation

$$\beta) \qquad u_1 x_1 + u_2 x_2 + u_3 x_3 + u_4 x_4 = 0,$$

die einen Punkt x von F darstellt, festsetzt. Unter der Voraussetzung der Relation β) stellt $F=0$ den vom Punkte x aus an die Fläche F gehenden Tangentenkegel vierter Ordnung mit drei Doppelkanten dar und unsere Formeln 1)—12) kommen mit den Formeln 1)—12) a. a. O. vollständig überein, welche für einen Kegel vierter Ordnung mit drei Doppelkanten eben so Geltung haben, wie für eine Curve vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten. Dies kann für die geometrische Interpretation verwerthet werden.

Wir schliessen, dass die Tangentenkegel, welche vom Punkt x aus an die Flächen I und J gehen, respective die Einhüllenden der Ebenen sind, welche auf dem vom Punkte x aus an die Fläche F gehenden Tangentenkegel vier Kanten ausschneiden, die als Elemente dieses rationalen Kegels angesehen ein aequianharmonisches respective harmonisches System bilden (vergl. a. a. O. S. 329).

Aus der Parameterdarstellung für den rationalen Kegel vierter Ordnung können wir auch leicht ein allgemeineres

Resultat folgern, nämlich dass die vom Punkte x aus an die Fläche

$$\gamma) \qquad I^3 - kJ^2 = 0$$

gelegte Tangentenkegel die Enveloppe der Ebenen ist, welche den im Rede stehenden rationalen Kegel in vier Kanten treffen, die als Elemente des Kegels aufgefasst ein constantes Doppelverhältniss α bestimmen, das mit dem Parameter k durch die Gleichung zusammenhängt $k = 24 \frac{(1-\alpha+\alpha^2)^3}{(1+\alpha)^2(1-2\alpha)^2(2-\alpha)^2}$.

Eine beliebige Ebene wird nun von einer bestimmten Fläche der Schaar γ) berührt und diese Ebene wird dann, wo man auch den Punkt x auf ihrer Schnittcurve mit der Fläche F annehmen möge, immer Tangentialebene des von diesem Punkte an die betreffende Fläche γ) gehenden Tangentenkegels sein, also auf dem vom Punkte x aus an die Fläche F gelegten Tangentenkegel vier Kanten von dem Doppelverhältniss α ausschneiden. Da diese vier Treffkanten nichts anderes sind als die vier vom Punkte x aus an die Schnittcurve gehenden Tangenten, so haben wir den folgenden Satz:

Schneidet man eine Fläche dritter Ordnung mit drei Knotenpunkten mit einer beliebigen Ebene, so gehen an die cubische Schnittcurve aus jedem Punkte derselben vier Tangenten, deren Doppelverhältniss in doppeltem Sinn einen constanten Werth besitzt. Es ist dieses Doppelverhältniss nämlich nicht nur constant, wenn man die vier Tangenten als Elemente des Strahlenbüschels auffasst, dem sie angehören, sondern auch wenn man die vier Tangenten als Elemente des rationalen Tangentenkegels der Fläche dritter Ordnung ansieht, auf dem sie liegen.

Dieser Satz gilt auch für Flächen dritter Ordnung mit einem Uniplanarknoten (vergl. a. a. O. S. 336).

Über eine neue Berechnungsmethode der Anziehung, die ein Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt. II.

Von Dr. **Gottlieb Adler**,
Privatdocent an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Die gebräuchliche Methode der Berechnung der mechanischen Kraftwirkung, die ein auf constantem Potential erhaltener Conductor in einem elektrostatischen Felde erfährt, hat zur Grundlage den Ausdruck für die Energie eines Systems von Conductoren und ist mithin nur verwendbar für den besonderen Fall, dass dieses elektrostatische Feld ausschliesslich durch Conductoren gebildet wird.

Die in vorliegender Arbeit auseinandergesetzte Berechnungsweise ist von dieser Beschränkung frei, und gilt allgemein, welchen Ursprungs auch immer die das elektrostatische Feld constituirenden elektrischen Kräfte sind.

Als Grundlage dient dieser Berechnungsweise der Arbeitswerth der Ladung des auf constantem Potential erhaltenen Conductors; er wird hergeleitet als Gesammtbetrag jener Arbeit, die gegen die sämmtlichen elektrischen Kräfte von aussen her aufgewendet werden muss, um die Ladung des Conductors während seiner Verbindung mit dem Reservoir constanten Potentials, in ihrer endgiltigen Vertheilung für seine bezügliche Lage im elektrostatischen Felde zu erzielen. Nach dem Princip der virtuellen Verschiebungen gibt dann der negative Differentialquotient dieses Arbeitswerthes nach irgend einer Richtung genommen die Kraft an, die der starre Conductor nach eben dieser Richtung im elektrostatischen Felde erfährt.

Die Abhandlung entwickelt sodann eine durch einfache Anwendung des Green'schen Integralsatzes sich ergebende Rela-

tion, welche die Werthe der Ladungen eines Systems auf constantem Potential erhaltener Conductoren vor und nach Einführung eines neuen Conductors in höchst einfacher, linearer Weise miteinander verbindet. Im Besonderen gibt diese Relation an, um wie viel die Ladung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors durch Einführung eines zweiten zunimmt.

Diese letztere Relation gestattet nun ihrerseits den Ausdruck für den Arbeitswerth der Ladung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors für den besonderen Fall, als er lediglich dem Einflusse eines zweiten Conductors unterliegt, auf eine symmetrische und für die Durchführung der Rechnung sehr geeignete Form zu bringen.

Diese letztere Form des Ausdruckes für den Arbeitswerth der Ladung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors wird sodann benützt, um die mechanische Kraftwirkung zu berechnen, die eine auf constantem Potential erhaltene Kugel von einer zweiten, in gleichen Verhältnissen befindlichen erfährt, und sie führt unter Benützung von Thomson's Methode der elektrischen Bilder ungemein einfach und rasch zu dem von Thomson zuerst auf dem anderen Wege gefundenen Werthe dieser mechanischen Kraftwirkung.

§. 1.

Herleitung des Arbeitswerthes der Ladung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors im elektrostatischen Felde.

Es soll zunächst der Arbeitswerth der Ladung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors hergeleitet werden, als Gesammtbetrag jener Arbeit, die gegen die sämmtlichen Kräfte des elektrostatischen Feldes, in dem er sich befindet, geleistet werden muss, um aus dem ursprünglich ungeladenen Zustand desselben, seine elektrische Ladung in ihrem schliesslichen Betrage und ihrer endgiltigen Vertheilung zu erzielen.

Zum Zwecke dieser Berechnung theile man die Gesammtheit der elektrischen Kräfte in zwei Theile. Es bezeichne Φ das Potential des ersten Theiles derselben — das Potential, wie es in allen Punkten des elektrostatischen Feldes geherrscht hat,

bevor der Conductor $\mathfrak{C}$ eingeführt worden. Es bezeichne hingegen $\mathfrak{B}$ das Potential jener Kräfte, welche durch die Ladung des Conductors $\mathfrak{C}$ erst geweckt werden und herrühren theils von jener Elektricität, die auf den Conductor $\mathfrak{C}$ gebracht worden, theils von jener, die durch die letztere in den übrigen Trägern der Elektricität influencirt wird. — In Befolgung eines von Thomson[1] zuerst eingeschlagenen Verfahrens, denke man sich den Vorgang der Ladung des Conductors $\mathfrak{C}$ als einen successiven, die Flächendichte in jedem Punkte seiner Oberfläche von 0 bis ihrem schliesslichen Betrage σ allmälig ansteigend.

Hat die Flächendichte in allen Punkten der Oberfläche des Conductors in einem Augenblicke des Vorganges der Ladung gleichmässig denselben Bruchtheil $\vartheta\sigma$ ihres schliesslichen Betrages erreicht, dann ist das gleichzeitig durch diese Ladung bereits geweckte Potential, wegen der Proportionalität des Potentials mit jenen Massen, denen es seine Entstehung verdankt, $\vartheta\mathfrak{B}$, und somit wegen der Unveränderlichkeit des Potentials Φ das gleichzeitig herrschende Gesammtpotential $\Phi + \vartheta\mathfrak{B}$. Gegen die Wirkung dieses Potentials soll nun die Ladung in allen einzelnen Punkten der Oberfläche gleichmässig um denselben Bruchtheil der schliesslichen Flächendichte, um $d\vartheta . \sigma$ erhöht werden.

Nun ist Folgendes zu beachten. Während für den Fall eines isolirten Conductors, der in der ersten Abhandlung[2] behandelt worden, die zu seiner Ladung erforderliche Elektricitätsmenge aus der Unendlichkeit, — dem Orte, wo das Potential Null ist, — zu beschaffen ist, ist sie im Falle, dass der Conductor $\mathfrak{C}$ auf constantem Potential erhalten wird, eben jenem Reservoir constanten Potentials — etwa der galvanischen Batterie — zu entnehmen, durch Verbindung mit welchem der Conductor auf unveränderlichem Potentialniveau erhalten wird.

Vergegenwärtigt man sich nun, dass nach der Definition des Potentiales die Arbeit, die von aussen her aufgewendet werden muss, um die Elektricitätsmenge e von einem Punkte, wo das Potential den Werth V_0 hat, nach einem Punkte zu schaffen, wo das Potential den Werth V_1 hat, gleich $e(V_1 - V_0)$ ist, so ergiebt

[1] S. Thomson, Mathematical and phys. papers. Vol. I, pag. 529. Auch Maxwell, Lehrb. der Elektricität, §. 84 und 85

[2] S. Wiener Sitzber. Bd. 96, S. 1038.

sich als Betrag jener Arbeit, die im vorliegenden Falle von aussen her aufgewendet werden muss, um die Ladung der einzelnen Oberflächenelemente $d\omega$ des Conductors $\mathfrak{C}$ von $\vartheta\sigma$ auf $(\vartheta+d\vartheta)\sigma$ zu erhöhen

$$dW_{\mathfrak{C}} = \int(\Phi + \vartheta\mathfrak{B} - V)\, d\vartheta\sigma\, .\, d\omega,$$

wo das Integral über alle Oberflächenelemente des Conductors $\mathfrak{C}$ zu erstrecken ist, und V das constante Potentialniveau jenes Reservoirs unveränderlichen Potentials bezeichnet, mit dem $\mathfrak{C}$ verbunden ist.

Um also den Conductor $\mathfrak{C}$ aus seinem ursprünglich ungeladenen Zustande, während seiner Verbindung mit dem Reservoir constanten Potentials, mit der schliesslich auf ihm befindlichen Elektricitätsmenge in der endgiltigen Vertheilung der letzteren zu laden, ist somit von aussen her eine Arbeit zu leisten, deren Betrag gleich ist:

$$\begin{aligned} W_{\mathfrak{C}} &= \int_0^1 \int (\Phi + \vartheta\mathfrak{B} - V)\, d\vartheta\sigma d\omega \\ &= {}^1/_2 \int (2\Phi + \mathfrak{B} - 2V)\, \sigma d\omega. \end{aligned}$$

Nun ist aber nach eingetretener Gleichgewichtsvertheilung der Elektricität über dem auf constantem Potential erhaltenen Conductor $\mathfrak{C}$

$$\Phi + \mathfrak{B} = V.$$

Wir erhalten somit

$$W_{\mathfrak{C}} = {}^1/_2 \int (\Phi - V)\, \sigma d\omega.$$

Da V für alle Punkte der Oberfläche des Conductors $\mathfrak{C}$ denselben Werth hat, so ergibt sich, wenn man die Gesammtmenge der auf dem Conductor $\mathfrak{C}$ befindlichen elektrischen Massen, seine Ladung

$$M = \int \sigma d\omega$$

einführt,

$$W_{\mathfrak{C}} = {}^1/_2 \int \Phi \sigma d\omega - {}^1/_2 VM. \qquad \text{Ia)}$$

Die durch das Integral eingeführte, etwa noch hinzuzufügende willkürliche additive Constante ist im vorliegenden Falle gleich Null zu setzen, da, wie unmittelbar ersichtlich, $W_{\mathfrak{C}}$ gleichzeitig mit Φ und V verschwindet.

Der im Vorstehenden hergeleitete Ausdruck für den Arbeitswerth der Ladung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors $\mathfrak{C}$ gilt ganz allgemein, welchen Ursprungs auch immer

jene elektrischen Kräfte sind, welche das ursprüngliche elektrostatische Feld vom Potential Φ constituiren, in welches der Conductor $\mathfrak{C}$ gebracht worden.

Da nach vorstehender Beweisführung $W_{\mathfrak{C}}$ hergeleitet worden als Gesammtbetrag jener Arbeit, die von aussen hergeleitet werden muss, um die Ladung des mit einem Reservoir constanten Potentials verbundenen Conductors $\mathfrak{C}$ in ihrer schliesslichen Vertheilung für die bezügliche Lage desselben im elektrostatischen Felde zu erzielen gegen die Gesammtheit der wirksamen elektrischen Kräfte, so gibt folgerichtig die Zunahme, die $W_{\mathfrak{C}}$ für irgend eine Verschiebung des Conductors $\mathfrak{C}$ erfährt, die Arbeit an, die gegen die elektrischen Kräfte von aussen her geleistet werden muss, um eben diese Verschiebung zu erzielen.

Bedeutet aber F die mechanische Kraft, die den Conductor $\mathfrak{C}$ im elektrostatischen Felde nach irgend einer Richtung p angreift, so ist die von den sämmtlichen wirksamen elektrischen Kräften während der Verschiebung des starren Conductors um δp nach dieser Richtung geleistete Arbeit $F\delta p$. Nach dem Princip der Erhaltung der Energie muss somit für die gedachte Verschiebung

$$F\delta p + \frac{\partial W_{\mathfrak{C}}}{\partial p}\delta p = 0$$

sein. Somit ergibt sich die mechanische Kraftwirkung, die der auf constantem Potential erhaltene Conductor $\mathfrak{C}$ im elektrostatischen Felde nach irgend einer Richtung p erfährt,

$$F = -\frac{\partial W_{\mathfrak{C}}}{\partial p},$$

als der negative Differentialquotient des Arbeitswerthes $W_{\mathfrak{C}}$ der Ladung des Conductors nach eben dieser Richtung genommen.

Und diese Berechnungsweise der mechanischen Kraftwirkung, die ein auf constantem Potential erhaltener Conductor im elektrostatischen Felde erfährt, ist ganz allgemein giltig, welchen Ursprunges auch immer die dieses constituirenden elektrischen Kräfte sind.

Als Beispiel für die Verwendbarkeit dieser Berechnungsmethode könnte zunächst, wie in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand, die mechanische Kraftwirkung berechnet

werden, die eine auf constantem Potential erhaltene Kugel von einem ausserhalb derselben gelegenen elektrischen Punkte erfährt. Die Rechnung ist aber wörtlich ebenso zu führen, wie dies in der früheren Abhandlung[1] für die Kraftwirkung, die eine isolirte Kugel erfährt, geschah. Der einzige Unterschied der Rechnung in beiden Fällen ist, dass im vorliegenden Falle im Ausdrucke für $W_{\mathfrak{C}} {}^1/_2 MV$ subtractiv, anstatt wie im Falle einer isolirten Kugel additiv, hinzuzufügen ist, und dass im so erhaltenen Endresultate, statt wie für den Fall der isolirten Kugel V durch M, im vorliegenden Falle M durch V auszudrücken ist. Die auf diese Weise geführte Rechnung ergibt dasselbe Resultat für diese mechanische Kraftwirkung, wie die nach anderen Methoden geführte Rechnung. Da sie sich jedoch, wie erwähnt, in wörtlich derselben Weise erledigt, wie die in der früheren Abhandlung für die mechanische Kraftwirkung eines elektrischen Punktes auf eine isolirte Kugel, so unterlasse ich die ausführliche Durchführung derselben in der vorliegenden Arbeit.

Für den besonderen Fall, dass die Anziehung eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors durch einen anderen Conductor erfolgt, empfiehlt es sich, den Ausdruck I für den Arbeitswerth $W_{\mathfrak{C}}$ seiner Ladung auf eine symmetrischere Form zu bringen, die mit Hilfe der im folgenden Paragraphe herzuleitenden, allgemeinen Relation für die Ladungen eines Systems von Conductoren vor und nach Einführung eines neuen, sich ergibt.

§. 2.

Herleitung einer Relation für die Ladungen eines Systems auf constantem Potential erhaltener Conductoren.

Es mag nun zunächst eine Relation hergeleitet werden, die für ein System auf constantem Potential erhaltener Conductoren gilt, und für dieselben die Werthe ihrer elektrischen Ladungen vor, bezüglich nach Einführung eines neuen Conductors mit einander verbindet.

Es seien also $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots \mathfrak{L}$, ein System von Conductoren, die auf constanten Potentialniveaus erhalten werden, deren Werthe bezüglich $\beta, \gamma, \ldots \lambda$ sind. Die Potentialfunction in dem von diesen

[1] Wiener Sitzber. Bd. 96, S. 1042.

Conductoren ursprünglich gebildeten elektrostatischen Felde werde mit Φ bezeichnet, analog der obigen Bezeichnung im allgemeinen Falle.

In dieses elektrische Feld werde nun ein neuer Conductor $\mathfrak{A}$ eingeführt. Man bilde nun das über die Oberfläche aller Conductoren, $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \ldots \mathfrak{L}$ erstreckte Integral

$$J = \int_{\mathfrak{A}} \Phi\sigma d\omega + \int_{\mathfrak{B}} \Phi\sigma d\omega + \ldots + \int_{\mathfrak{L}} \Phi\sigma d\omega,$$

wo σ die Flächendichte in den einzelnen Punkten $d\omega$ der Conductoroberflächen in der schliesslichen Gleichgewichtsvertheilung der Elektricität bedeutet. Ist V die schliesslich für das elektrostatische Feld giltige Potentialfunction, so ist $\sigma = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V}{\partial n}$, wo der Differentialquotient nach der Normale zum Oberflächenelemente zu nehmen ist.

Somit lässt sich J auch schreiben:

$$J = -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{A}} \Phi \frac{\partial V}{\partial n} d\omega - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{B}} \Phi \frac{\partial V}{\partial n} d\omega \ldots - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{L}} \Phi \frac{\partial V}{\partial n} d\omega.$$

Nun wende man den Green'schen Integralsatz auf folgenden rücksichtlich V und Φ symmetrisch gebauten Ausdruck an

$$\frac{1}{4\pi}\iiint \left[\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right] dxdydz,$$

wo die Integration über den ganzen unendlichen Raum mit Ausschluss beider Seiten der Conductoroberflächen $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \ldots \mathfrak{L}$ sich erstrecken soll. Beachtet man nun, dass für diesen ganzen Raum da in ihm keine elektrischen Massen sich befinden, $\Delta V = 0$ ist, dass des Weiteren für die Innenfläche sämmtlicher Conductoren $\frac{\partial V}{\partial n}$ und für die Innenfläche der Conductoren $\mathfrak{B} \ldots \mathfrak{L}$ auch $\frac{\partial \Phi}{\partial n}$ verschwindet, so ergibt sich:

$$\frac{1}{4\pi}\iiint \left(\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right) dxdydz$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{A}} \Phi \frac{\partial V}{\partial n} d\omega - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{B}} \Phi \frac{\partial V}{\partial n} d\omega \ldots - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{L}} \Phi \frac{\partial V}{\partial n} d\omega = J$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{A}} V\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_+ + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_-\right] d\omega - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{B}} V\frac{\partial\Phi}{\partial n}\,d\omega \ . \ . \ .$$

$$-\frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{L}} V\frac{\partial\Phi}{\partial n}\,d\omega.$$

In der letzten Integralsumme verschwindet aber das erste Integral, weil Φ mit seinen Differentialquotienten an der Conductoroberfläche $\mathfrak{A}$ stetig bleibt, da es lediglich von den auf den übrigen Conductoren ausgebreiteten elektrischen Ladungen herrührt. Führt man endlich in die übrig bleibenden Posten dieser Integralsumme die Flächendichte der Elektricität in ihrer ursprünglichen Gleichgewichtsvertheilung über die Conductoren, $\mathfrak{B}, \ldots \mathfrak{L}$

$$\sigma' = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial\Phi}{\partial n}$$

ein, so ergibt sich, wenn man für J seinen ursprünglichen Werth setzt:

$$J = \int_{\mathfrak{A}} \Phi\sigma d\omega + \int_{\mathfrak{B}} \Phi\sigma d\omega + \ldots \int_{\mathfrak{L}} \Phi\sigma d\omega = \int_{\mathfrak{B}} \Phi\sigma' d\omega + \ldots + \int_{\mathfrak{L}} \Phi\sigma' d\omega.$$

Nun ist für die Conductoren $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots \mathfrak{L}$, sowohl die für das ursprüngliche elektrostatische Feld geltende Potentialfunction Φ, wie die schliesslich giltige V constant für alle Punkte ihrer Oberfläche, und zwar besitzen beide für jeden einzelnen dieser Conductoren, weil selbe auf constantem Potential erhalten werden, bezüglich dieselben festen Werthe $\beta, \gamma, \ldots \lambda$.

Setzt man nun zur Abkürzung

$$\int_{\mathfrak{B}} \sigma' d\omega = B_0, \ \int_{\mathfrak{C}} \sigma' d\omega = C_0 \ldots, \ \int_{\mathfrak{L}} \sigma' d\omega = L_0,$$

wo $B_0, C_0, \ldots L_0$ die Werthe der Ladungen der Conductoren $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots \mathfrak{L}$ vor Einführung des Conductors $\mathfrak{A}$ bezeichnen, und analog

$$\int_{\mathfrak{B}} \sigma d\omega = B, \ \int_{\mathfrak{C}} \sigma d\omega = C \ . \ . \ . \int_{\mathfrak{L}} \sigma d\omega = L,$$

wo $B, C, \ldots L$ die Ladungen der bezüglichen Conductoren nach

Einführung des Conductors $\mathfrak{A}$ an die bezügliche Stelle des elektrostatischen Feldes bezeichnen, so erhält man die Relation:

$$\int_{\mathfrak{A}} \Phi\sigma d\omega + B\beta + C\gamma + \ldots + L\lambda = B_0\beta + C_0\gamma + \ldots + L_0\lambda$$

oder

$$\int_{\mathfrak{A}} \Phi\sigma d\omega = \beta(B_0 - B) + \gamma(C_0 - C) + \ldots + \lambda(L_0 - L). \qquad \text{II)}$$

Diese Relation verbindet ganz allgemein und unabhängig von der Gestalt der Conductoren die Werthe der Ladungen eines Systems auf constanten Potentialen erhaltener Conductoren *vor* und *nach* Einführung eines neuen Conductors miteinander, gleichgiltig, ob dieser letztere isolirt ist, oder gleichfalls auf constantem Potential erhalten werde.[1]

Im Besonderen, auf blos zwei Conductoren angewendet, gibt diese Relation an, *um wieviel* die Ladung eines auf dem constanten Potentialniveau β erhaltenen Conductors $\mathfrak{B}$ durch Einführung eines zweiten Conductors $\mathfrak{A}$ zunimmt.

Es ergibt sich:

$$B - B_0 = -\frac{1}{\beta}\int_{\mathfrak{A}} \Phi\sigma d\omega. \qquad \text{II}a)$$

Von der im Vorstehenden hergeleiteten Relation soll nun Gebrauch gemacht werden, um den Ausdruck für den Arbeitswerth eines auf constantem Potential erhaltenen Conductors für den besonderen Fall zu fassen, dass er lediglich unter dem Einflusse eines zweiten Conductors steht.

Bezeichnet, wie oben im allgemeinen Falle, Φ für den vorliegenden besonderen, den Werth des Potentials, wie es herrschen würde, wenn der Conductor $\mathfrak{B}$ *allein* vorhanden wäre, dann ist der Arbeitswerth der Ladung des auf dem constanten Potentialniveau α erhaltenen Conductors $\mathfrak{A}$ unter dem Einflusse des Conductors $\mathfrak{B}$

---

[1] In wörtlich derselben Beweisführung lässt sich die in der ersten Abhandlung l. c. S. 1055 aufgestellte Relation, welche die Potentialwerthe eines Systems *isolirter* Conductoren *vor* und *nach* Einführung eines neuen Conductors mit einander verbindet, herleiten.

$$W_{\mathfrak{A}} = {}^1/_2 \int_{\mathfrak{A}} \Phi \sigma d\omega - {}^1/_2 A\alpha \qquad \text{I}b)$$

wo A die schliesslich auf dem Conductor $\mathfrak{A}$ befindliche elektrische Gesammtladung bezeichnet.

Mit Hilfe der eben hergeleiteten Relation IIa) lässt sich aber dieser Ausdruck symmetrischer und insbesondere für die Durchführung der Rechnung zweckmässiger schreiben.

Bezeichnet Ψ das Potential, wie es herrschen würde, wenn der auf dem constanten Potentialniveau α erhaltene Conductor an dem Orte, den er einnimmt, festgehalten bliebe, der Conductor $\mathfrak{B}$ aber fehlte, dann gibt die Relation IIa)

$$(A - A_0)\alpha = -\int_{\mathfrak{B}} \Psi \sigma d\omega,$$

wo das Integral über die Oberfläche des Conductors $\mathfrak{B}$ zu erstrecken ist und A_0 die Gesammtladung bezeichnet, die der Conductor $\mathfrak{A}$ auf dem Potential α erhalten, besässe, wenn er von keinem anderen Conductor beeinflusst wäre — $\frac{A_0}{\alpha}$ ist bekanntlich die Capacität des Conductors $\mathfrak{A}$ —.

Somit ergibt sich:

$$-{}^1/_2 A\alpha = {}^1/_2 \int \Psi \sigma d\omega - {}^1/_2 A_0 \alpha \qquad \text{II}b)$$

Führt man diesen Werth in Ib) ein, so ergibt dieser

$$W_{\mathfrak{A}} = {}^1/_2 \int_{\mathfrak{C}} \Phi \sigma d\omega + {}^1/_2 \int_{\mathfrak{B}} \Psi \sigma d\omega - {}^1/_2 A_0 \alpha \qquad \text{I}c)$$

endgiltig als Arbeitswerth der Ladung eines auf dem constanten Potential α erhaltenen Conductor $\mathfrak{A}$ unter dem Einflusse eines zweiten $\mathfrak{B}$.

Da der letzte Posten in diesem Ausdrucke eine lediglich von der Gestalt des Conductors $\mathfrak{A}$, aber gar nicht von seiner relativen Lage gegen den zweiten Conductor $\mathfrak{B}$ abhängige Constante ist, anderseits aber die mechanische Kraftwirkung, die der Conductor $\mathfrak{A}$ vom Conductor $\mathfrak{B}$ nach irgend einer Rechnung erfährt, wie oben nachgewiesen, durch den negativen Diffe-

rentialquotienten von $W_{\mathfrak{A}}$ nach dieser Richtung gegeben ist, so ist dieser letzte Posten für die Berechnung der Kraftwirkung ganz belanglos. Da aber, abgesehen von diesem letzten Posten der Ausdruck I^c für $W_{\mathfrak{A}}$ völlig symmetrisch gebaut ist rücksichtlich beider Conductoren, lässt er das Princip der Gleichheit von Action und Reaction für diese mechanische Kraftwirkung erkennbarer hervortreten, als dies bei dem Ausdrucke I^a der Fall war.

§. 3.

Berechnung der mechanischen Kraftwirkung, die eine auf constantem Potential erhaltene Kugel von einer zweiten in gleichen Verhältnissen befindlichen erfährt.

Um die mechanische Kraftwirkung, die eine auf constantem Potential erhaltene Kugel von einer zweiten eben solchen erfährt, zu berechnen, bedient man sich mit Vortheil der zweiten, eben abgeleiteten Form des Ausdruckes $W_{\mathfrak{A}}$ für den Arbeitswerth der Ladung der ersten Kugel unter dem Einflusse der zweiten

$$W_{\mathfrak{A}} = {}^1/_2 \int_{\mathfrak{A}} \Phi \sigma d\omega + {}^1/_2 \int_{\mathfrak{B}} \Psi \sigma d\omega + \varkappa, \qquad \text{I)}$$

wo $\varkappa$ zur Abkürzung für die, wie oben nachgewiesen, auf die Berechnung der Kraftwirkung gänzlich einflusslose Constante gesetzt ist.

Im vorliegenden Falle ist, wenn α das constante Potentialniveau der ersten Kugel $\mathfrak{A}$ vom Radius a, β das constante Potentialniveau der zweiten Kugel $\mathfrak{B}$ vom Radius b bezeichnet

$$\Phi = \frac{b\beta}{s}, \quad \Psi = \frac{a\alpha}{r},$$

wo r den Abstand eines Punktes vom Mittelpunkte der ersten Kugel, s den Abstand eines Punktes vom Centrum der zweiten bezeichnet. Somit erhält man

$$W_{\mathfrak{A}} = \frac{b\beta}{2} \int_{\mathfrak{A}} \frac{\sigma\, d\omega}{s} + \frac{a\alpha}{2} \int_{\mathfrak{B}} \frac{\sigma\, d\omega}{r} + \varkappa. \qquad \text{I}^d)$$

Beiden Integralen kommt eine höchst einfache Bedeutung zu. Das erste ist der Werth, den das Potential der auf der ersten Kugel befindlichen Elektricitätsvertheilung σ für den Mittelpunkt der zweiten hat, und analog ist das zweite Integral der Werth,

den das Potential der auf der zweiten Kugel befindlichen Ladung für den Mittelpunkt der ersten besitzt.

Nach Thomson's Theorie der elektrischen Bilder[1] ist aber das Potential der durch wechselseitige Influenz zweier Kugeln schliesslich auf einer Kugel erzielten elektrischen Ladung, wenn man dieselbe für den Augenblick mit den bezüglichen Kugelpunkten fest verbunden denkt, in seinem Werthe für ausserhalb der Kugel gelegene Punkte identisch mit dem Potential einer unendlichen Reihe, auf der Centrallinie beider Kugeln, im Innern der bezüglichen Kugel liegender elektrischer Massenpunkte, — der elektrischen Bilder — wenn man die in diesen Bildpunkten concentrirten Massen gleichfalls für dieselbe augenblickliche Position als unveränderlich ansieht.

Es mag kurz die Entstehungsweise dieser elektrischen Bilder skizzirt werden. Die im Mittelpunkte vereinigt zu denkende ursprüngliche Ladung der ersten Kugel $p_1 = a\alpha$ influencirt eine die zweite Kugeloberfläche überdeckende Elektricitätsvertheilung von der Gesammtmenge $p_1' = -p_1 \frac{b}{c}$, die nach aussen hin so wirkt, als ob sie in einem Punkte innerhalb letzterer, dem elektrischen Bilde von p_1, vereinigt wäre, der in der Entfernung $f_1' = \frac{b^2}{c}$ vom Mittelpunkte der zweiten Kugel liegt. Diese letztere Ladung p_1' influencirt ihrerseits in der ersten Kugel eine Ladung vom Betrag $p_2 = -\frac{p_1' a}{c - f_1'}$ die nach aussen so wirkt, als ob sie in einem innerhalb der ersten Kugel gelegenen Punkte, dem elektrischen Bilde von p_1' in der Entfernung $f_2 = \frac{a^2}{c - f_1'}$ vom Mittelpunkte der ersten Kugel concentrirt wäre.

Diese Betrachtung fortsetzend, ersieht man, dass die ursprüngliche Ladung $p_1 = a\alpha$ der ersten Kugel Veranlassung gibt zur Entstehung einer unendlichen Reihe elektrischer Bilder p_n', die im Innern der zweiten Kugel in den bezüglichen Abständen f_n' vom Mittelpunkte derselben liegen, sowie zur Entstehung

---

[1] S. Thomson, Reprint of papers on electrostatics and magnetism. §. 90 u. ff. und bes. §. 118.

elektrischer Bilder von der Masse p_n, die nach aussen hin so wirken, als wären sie in den Entfernungen f_n vom Mittelpunkte der ersten Kugel im Innern derselben concentrirt.

In der gleichen Weise gibt die ursprüngliche, in ihrem Mittelpunkte vereinigt zu denkende, Ladung $b\beta = q_1$ der zweiten Kugel Veranlassung zur Entstehung einer unendlichen Reihe von im Innern der ersten Kugel auf der Centrallinie gelegenen elektrischen Bilder, die die Massen q_n' besitzen und in den Entfernungen g_n' vom Mittelpunkte der ersten Kugel liegen, und einer zweiten unendlichen Reihe von im Innern der zweiten Kugel gelegenen elektrischen Bilder von den Massen q_n, die auf der Centrale in den bezüglichen Entfernungen g_n vom Mittelpunkte der zweiten Kugel liegen.

Für die p_n, p_n', q_n, q_n', f_n, f_n', g_n, g_n' gibt Thomson[1] die folgenden recurrenten Formeln an:

$$\left.\begin{aligned} & f_1 = 0. \quad p_1 = a\alpha. \\ & f_n' = \frac{b^2}{c - f_n}; \quad p_n' = -p_n \frac{f_n'}{b} \\ & f_{n+1} = \frac{a^2}{c - f_n'}; \quad p_{n+1} = -p_n' \frac{f_{n+1}}{a} \\ & g_1 = 0 \qquad q_1 = b\beta \\ & g_n' = \frac{a^2}{c - g_n}; \quad q_n' = -q_n \frac{g_n'}{a} \\ & g_{n+1} = \frac{b^2}{c - g_n'}; \quad q_{n+1} = -q_n' \frac{g_{n+1}}{b} \end{aligned}\right\} \quad 1)$$

Nun ist nach dem Obenerwähnten im Ausdrucke I^d für W_{er} $\int_{\Omega} \frac{\sigma d\omega}{s}$ nichts anderes als das Potential der schliesslichen Elektricitätsvertheilung auf der ersten Kugel für den Mittelpunkt der zweiten. Nach Thomson's Theorie der Bilder fällt aber der Werth dieses Potentials, wenn man die Elektricitätsvertheilung auf der Kugel für den Augenblick als rigid, unveränderlich, ansieht, zusammen mit dem Potential der im Innern derselben

[1] Thomson, Reprint of papers on electrostatics and magnetism. §. 131, Form. 8.

gelegenen elektrischen Bilder p_n', q_n', wenn man die für die augenblickliche Position nach Gleichung 1) geltenden Werthe der in ihnen concentrirten elektrischen Massen gleichfalls als unveränderlich ansieht.

Es ist somit

$$\int_{\mathfrak{A}} \frac{\sigma d\omega}{s} = \frac{p_1}{c} + \frac{p_2}{c-f_2} + \ldots + \frac{p_n}{c-f_n} + \ldots + \frac{q_1'}{c-g_1'} + \ldots + \frac{q_n'}{c-g_n'} + \ldots \quad 2)$$

und analog

$$\int_{\mathfrak{B}} \frac{\sigma d\omega}{r} = \frac{p_1'}{c-f_1'} + \frac{p_2'}{c-f_2'} + \ldots + \frac{p_n'}{c-f_n'} + \ldots + \frac{q_1}{c} + \frac{q_2}{c-g_2} + \ldots + \frac{q_n}{c-g_n} + \ldots \quad 3)$$

Nun ist aber nach Formel 1)

$$\left.\begin{aligned} p_n' &= -p_n \frac{f_n'}{b} = -\frac{p_n b}{c-f_n}, \text{ somit } \frac{p_n}{c-f_n} = -\frac{1}{b} p_n' \\ q_{n+1} &= -q_n' \frac{g_{n+1}}{b} = -\frac{q_n' b}{c-g_n'}, \text{ somit } \frac{q_n'}{c-g_n'} = -\frac{1}{b} g_{n+1} \\ p_{n+1} &= -p_n' \frac{f_{n+1}}{a} = -\frac{p_n' a}{c-f_n'}, \text{ somit } \frac{p_n'}{c-f_n'} = -\frac{1}{a} p_{n+1} \\ q_n' &= -q_n \frac{g_n'}{a} = -\frac{q_n a}{c-g_n}, \text{ somit } \frac{q_n}{c-g_n} = -\frac{1}{a} q_n' \end{aligned}\right\} \quad 4)$$

Setzt man die so erhaltenen Werthe in die obigen Reihen für die Integrale ein, so ergibt sich

$$\int_{\mathfrak{A}} \frac{\sigma\, d\omega}{s} = -\frac{1}{b} \sum_1^{\infty n} p_n' - \frac{1}{b} \sum_1^{\infty n} q_{n+1}$$

$$\int_{\mathfrak{B}} \frac{\sigma d\omega}{r} = -\frac{1}{a} \sum_1^{\infty n} p_{n+1} - \frac{1}{a} \sum_1^{\infty n} q_n'.$$

Somit ergibt sich für $W_{\mathfrak{A}}$ der Ausdruck

$$W_{\mathfrak{A}} = {}^1/_2\beta\left[-\sum_1^\infty{}_n p_n' - \sum_1^\infty{}_n q_{n+1}\right] + {}^1/_2\alpha\left[-\sum_1^\infty{}_n p_{n+1} - \sum_1^\infty{}_n q_n'\right] + k.$$

Statt dieser Reihen führt Thomson andere ein. Aus den Formeln (1) ist ersichtlich, dass $\frac{p_n'}{\alpha}$ und $\frac{q_n'}{\beta}$ rücksichtlich a und b vollkommen symmetrisch gebaut sind und daher

$$\frac{p_n'}{\alpha} = \frac{q_n'}{\beta} \text{ ist.}$$

Es setzt daher Thomson [1]

$$p_n' = -\frac{\alpha}{S_n}, \text{ und } q_n' = -\frac{\beta}{S_n}$$

und analog

$$p_n = \frac{\alpha}{P_n}, \qquad q_n = \frac{\beta}{Q_n}.$$

Beachtet man, dass $q_1 = b\beta$ und $p_1 = a\alpha$ von der relativen Lage der Kugeln unabhängig und somit ebenso wie die Constante k für die Berechnung der Kraftwirkung irrelevant sind, so kann man statt $\sum_1^\infty{}_n q_{n+1}$, und $\sum_1^\infty{}_n p_{n+1}$ $\sum_1^\infty{}_n q_n$ und $\sum_1^\infty{}_n p_n$ setzen, die hinzugefügten Posten in die irrelevante Constante k hineinnehmend.

Es ergibt sich somit für den Arbeitswerth der Ladung der auf constantem Potential erhaltenen ersten Kugel unter dem Einflusse der zweiten endgiltig

$$W_{\mathfrak{A}} = \alpha\beta \sum_1^\infty{}_n \frac{1}{S_n} - {}^1/_2\alpha^2 \sum_1^\infty{}_n \frac{1}{P_n} - {}^1/_2\beta^2 \sum_1^\infty{}_n \frac{1}{Q_n} + k,$$

wo $\Sigma\frac{1}{S_n}$, $\Sigma\frac{1}{P_n}$, $\Sigma\frac{1}{Q_n}$ lediglich von a, b und der Centraldistanz

[1] S. Thomson l. c. §. 132, Form. 13.

beider Kugeln c abhängen. Sind also beide Kugeln starr, so erfolgt die mechanische Kraftwirkung zur Gänze nach der Richtung der Centrallinie und ihr Betrag ist

$$F = -\frac{dW_{\mathfrak{U}}}{dc} = {}^1/_2 \left\{\alpha^2 \frac{d}{dc}\sum_1^\infty{}_n \frac{1}{P_n} - 2\alpha\beta \frac{d}{dc}\sum_1^\infty{}_n \frac{1}{S_n} + \right.$$
$$\left. + \beta^2 \frac{d}{dc}\sum_1^\infty{}_n \frac{1}{Q_n}\right\}$$

identisch mit dem von Thomson [1] auf ganz anderem Wege gefundenen Ausdrucke derselben.

---

[1] Thomson, l. c. §. 138. Form. 18.

Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente.

II. Mittheilung.

Von **Julius Miesler.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem physikalisch-chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

Im Anschlusse an die Mittheilung des Herrn Dr. J. Moser (Wiener Anz. 1887, XIX., Monatshefte für Chemie, VIII. Band, VIII. Heft, 1887) und meine erste Mittheilung (XCVI. Band der Sitzungsber., II. Abth., November-Heft, 1887; Monatshefte für Chemie, VIII. Band, IX. Heft, 1887) untersuchte ich noch einige praktisch angewandte Elemente.

8. Marié-Davy-Element.

Dieses Element wurde aus zwei Gläsern gebildet, deren eines einen Zinkstab in verdünnter Schwefelsäure enthielt; im zweiten, das mit dem ersten durch einen Heber verbunden war, befanden sich Kohlenkörner, umgeben von schwefelsaurem Quecksilberoxydul; ein Kohlenstab diente als ableitende Elektrode.

Die gesammte elektromotorische Kraft des Elementes war 1·50 Volt. Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C, Hg_2SO_4 \mid H_2SO_4 \quad 0{\cdot}43 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zur Kohle.

Beide Potentialdifferenzen summiren sich und geben bis auf 0·01 Volt die anfänglich gemessene Kraft des Elementes.

9. Warren-de-la-Rue-Element.

Dieses Element bestand aus einem Zinkstabe und einem von Chlorsilber umgebenen Silberdrahte, beide in einer Lösung von

Chlorammonium. Die gesammte elektromotorische Kraft war 1·07 Volt. Die Potentialdifferenz war zwischen

$$Zn \mid NH_4Cl \quad 1{\cdot}04 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Ag, AgCl \mid NH_4Cl \quad 0{\cdot}03 \text{ Volt}$$

vom Chlorammonium zum Chlorsilber und Silber.

Beide Kräfte addiren sich. Ich verwendete auch statt des von Chlorsilber umgebenen Drahtes eine Silberplatte, auf der ich elektrolytisch Chlorsilber erzeugt hatte. Ich fand bei dieser Platte den Potentialunterschied gegenüber der Lösung grösser als bei dem Drahte, er betrug 0·09 Volt von der Flüssigkeit zum Metall.

10. Niaudet-Element.

Ein Gläschen wurde mit Kohlenstückchen und Chlorkalk gefüllt, darüber Chlornatriumlösung gegossen; ein zweites Gläschen, durch einen Heber mit dem ersten verbunden, enthielt dieselbe Lösung und eine Zinkelektrode. Das so gebildete Element gab 1·65 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid NaCl \quad 1{\cdot}02 \text{ Volt}$$

vom Zink zur Flüssigkeit,

$$C, \text{Chlorkalk} \mid NaCl \quad 0{\cdot}63 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Chlorkalk und zur Kohle.

Beide Potentialdifferenzen addiren sich und geben die anfänglich gemessene elektromotorische Kraft des Elementes.

11. Accumulatoren.

Den Gegenstand meiner weiteren Untersuchung bildeten nun die Secundär-Elemente oder Accumulatoren.

Es interessirte mich zu erfahren, welche Potentialverhältnisse im geladenen Accumulator herrschen und welche Veränderungen die Potentiale während der Entladung des Accumulators erfahren.

Ich benützte einen kleinen Planté-Accumulator, dessen Platten aus jenen eines grossen geschnitten waren und lud denselben.

Seine ganze elektromotorische Kraft betrug 2·2 Volt. Die Potentialdifferenz zwischen der positiven, mit Superoxyd bedeckten Platte und der verdünnten Schwefelsäure war 1·3 Volt, von der Flüssigkeit zur Superoxydplatte; die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure fand ich gleich 0·9 Volt, von der Bleiplatte zur Flüssigkeit. Hier addiren sich also die beiden, die Summanden bildenden Potentialdifferenzen und geben die vorher bestimmte elektromotorische Kraft im Betrage von 2·2 Volt. Ich habe nun den Accumulator zu wiederholten Malen geladen und in den einzelnen Stadien der Entladung die gesammte elektromotorische Kraft, wie auch die Potentialdifferenzen der positiven und negativen Platte mit der Schwefelsäure gemessen; dadurch erhielt ich eine Anzahl von Beobachtungsreihen, die mir das Gesetz der Veränderung, welche die beiden Potentialdifferenzen im Laufe der Entladung erleiden, klar legten.

Die Potentialdifferenz zwischen der Superoxydplatte und der verdünnten Schwefelsäure zeigt eine nur geringe, regelmässige Abnahme — soweit meine Beobachtungen reichen — bis die gesammte elektromotorische Kraft des Accumulators etwa auf die Hälfte und noch niedriger gesunken ist. Dagegen nimmt die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure schnell ab und nimmt das entgegengesetzte Zeichen an, das heisst der Strom geht nicht mehr, wie bei der entsprechenden Platte eines vollständig geladenen Accumulators, von der Schwefelsäure zur Platte, sondern er kehrt sich um und läuft von der Flüssigkeit zum Metall. Demnach subtrahirt sich von dem Momente der Umkehrung an die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure von der Potentialdifferenz zwischen der positiven Superoxydplatte und der Schwefelsäure, vom Momente der Umkehrung an trägt blos die Potentialdifferenz zwischen der Superoxydplatte und der verdünnten Schwefelsäure zur Beschaffung der elektromotorischen Kraft des Accumulators bei. Stand aber der Accumulator dann noch etwa 16 bis 18 Stunden kurz geschlossen, so fand ich die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure wieder umgekehrt und in der normalen Richtung, wie am geladenen Accumulator, während die Potentialdifferenz zwischen

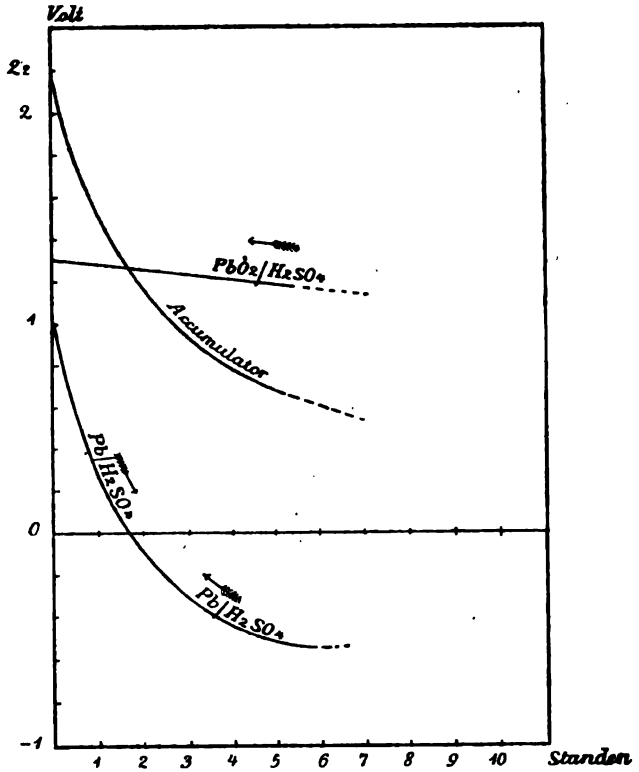
der Superoxydplatte und der Schwefelsäure sehr erheblich abgenommen hatte. Die Erscheinungen, die dann folgen, gehen meiner Beobachtung zufolge nur mehr unregelmässig und ohne Gesetz vor sich.

Ladet man einen Accumulator nur sehr kurze Zeit und schliesst ihn dann kurz, so tritt sofort eine rapide Abnahme des Potentials zwischen der Superoxydplatte und der Schwefelsäure, ja eine Umkehrung desselben ein, während das Potential zwischen der Bleiplatte und der Schwefelsäure nahezu ganz constant bleibt. Durch die kurze Zeit der Ladung dürfte nämlich nur sehr wenig Superoxyd auf der Platte positive nerzeugt worden sein, so dass es eher verbraucht wurde, als die Bleiplatte eine Einwirkung erlitt.

Ich habe meine Untersuchung auch auf vervollkommnete Accumulatoren ausgedehnt; so habe ich einen Accumulator nach System Schenek und Farbaky untersucht. Der Verlauf der beiden Potentialdifferenzen geht ähnlich von statten, wie bei dem Planté-Accumulator, nur erleidet die Potentialdifferenz zwischen der Superoxydplatte und der Schwefelsäure keine bedeutende Verringerung; die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte erfährt eine Umkehrung und bleibt auch umgekehrt. Graphisch lässt sich der Potentialverlauf im Allgemeinen durch nebenstehende Zeichnung darstellen.

Die Ordinaten in diesem Diagramme sind die elektromotorischen Kräfte, bezogen auf die Einheit 0·2 Volt, die Abscissen die Zeit in Stunden angegeben. Die Potentialdifferenzen, wie sie im vollständig geladenen Accumulator herrschen, also von der Bleiplatte zur Schwefelsäure, von der Schwefelsäure zur Superoxydplatte, wurden als positiv hinsichtlich der Ordinaten angenommen. Die negativen Ordinaten gelten für die Umkehrung der Potentialdifferenz zwischen der Bleiplatte und der Schwefelsäure. Die punktirten Theile der Curven habe ich nicht mehr so genau wie die übrigen festgestellt, da ich keine eingehenderen Untersuchungen für den weiteren Verlauf mehr machte.

Ich suchte ferner die durch Formiren und Laden bereitete Superoxydplatte auf künstlichem Wege darzustellen, indem ich ein Bleischälchen mit Superoxyd anfüllte, die nicht mit Superoxyd bedeckte Seite und den Ableitungsdraht isolirte. Der



Apparat wurde in verdünnte Schwefelsäure eingesenkt und die Potentialdifferenz mittelst der Quecksilbertropfelektrode beobachtet. Ich erhielt einen ganz widersprechenden Wert, der Strom ging nicht wie bei der entsprechenden Platte des Accumulators, sondern entgegengesetzt, von der Bleischale zur Schwefelsäure. Was ich erhielt, war wahrscheinlich nur ein Nebenstrom einer aus dem Blei und dem daraufliegenden Bleisuperoxyd gebildeten Kette. Ähnlich erging es, wenn das Schälchen mit Mennige (Pb_3O_4), Bleioxyd (PbO), Bleisulfat ($PbSO_4$) bedeckt war. Ich nahm nun eine U-Röhre aus Glas, deren einer Schenkel sehr kurz, deren anderer verhältnissmässig lang war und presste beide Schenkel mit Bleisuperoxyd voll. In den längeren Schenkel wurde ein Platindraht oder Kohlenstab fest eingesetzt; jetzt senkte ich das U-Rohr in verdünnte Schwefelsäure ein, so dass die Mündung des kürzeren Schenkels von einer genügenden Flüssigkeitsschicht bedeckt war; der andere Schenkel war so

lang, dass durch das Bleisuperoxyd keine Schwefelsäure an die ableitende Elektrode kommen konnte.

Ich bestimmte nun die Potentialdifferenz zwischen der Schwefelsäure und dem Superoxyd und fand 1·26 Volt, von der Flüssigkeit zum Superoxyd, wie bei der positiven Platte eines ganz geladenen Accumulators. Bleioxyd, Mennige, Bleisulfat in eben diese Röhre gefüllt und auf ihre Potentialdifferenz gegenüber der Schwefelsäure untersucht, gaben auch nicht die Spur eines Ausschlages, selbst nicht am Spiegelgalvanometer; ich habe daher Grund anzunehmen, dass sie gar nicht leiten. Mennige, welche ich vorher etwas mit Schwefelsäure behandelt und theilweise in Superoxyd übergeführt hatte, gab eine zunehmende Potentialdifferenz, je mehr Superoxyd durch die Schwefelsäure, in die ich das U-Rohr eingesenkt, gebildet wurde. Man ist also nicht im Stande, durch mechanisches Überziehen der Platten, dieselben in einen Zustand zu versetzen, der dem des Geladenseins gleichkäme. Damit eine Platte als positive Accumulatorplatte wirke, ist nöthig, dass das Superoxyd in einer innigen Verbindung mit der Bleioberfläche sei, was eben durch den das Laden bewirkenden galvanischen Strom erzeugt wird.

Ich habe zum Schlusse noch die elektromotorischen Kräfte von Accumulatoren, die nur eine Platte aus Blei, die zweite aus einem anderen Metalle besitzen, in ihre Summanden zerlegt.

12. Accumulator, System Böttcher.

Dieser Accumulator, bei dem die negative Platte durch eine Zinkplatte und die verdünnte Schwefelsäure durch eine Lösung von Zinksulfat ersetzt ist, gab mir im geladenen Zustande 2·13 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid ZnSO_4 \quad 1{\cdot}16 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$PbO_2 \mid ZnSO_4 \quad 0{\cdot}97 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Metall.

Beide Potentialdifferenzen addiren sich. Die Potentialdifferenz ist zwischen Zink und Zinksulfat um 0·1 Volt grösser als in allen sonst von mir beobachteten Fällen; ich schreibe dies

dem Umstande zu, dass die Zinksulfatlösung freie Schwefelsäure enthält, die durch den Ladungsprocess gebildet wurde. Der Accumulator wurde in kurzem Schluss stehen gelassen; die Bleiplatte, an der sich das Superoxyd gebildet hatte, war wieder grau geworden und hatte die braune Färbung des Superoxydes verloren. Ich untersuchte jetzt den Accumulator, der mir nur mehr 0·47 Volt gab. Es betrug die Potentialdifferenz zwischen

$$Zn \mid ZnSO_4 \quad 1{\cdot}16 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Pb \mid ZnSO_4 \quad 0{\cdot}68 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit.

Es subtrahiren sich also im entladenen Accumulator die Potentialdifferenzen. Die Kraft zwischen dem Zink und der Lösung blieb unverändert; das Fallen der elektromotorischen Kraft des Accumulators ist also nur durch die Veränderung der positiven Platte bedingt. Dass der entladene Accumulator das gleiche wirkt, wie ein Element aus Blei und Zink, fand ich dadurch bestätigt, dass ein Element, das ich aus der zum Accumulator gebrauchten Lösung, einer gewöhnlichen Blei- und Zinkplatte, zusammengesetzt hatte, genau dieselbe elektromotorische Kraft, sowie dieselben Potentialdifferenzen besass, wie der ganz entladene Accumulator.

13. Accumulator nach Sutton.

Dieser aus Kupfer, Kupfersulfat und amalgamirtem Blei gebildete Accumulator gab 1·22 Volt. Die Kraft war zwischen

$$Cu \mid CuSO_4 \quad 0{\cdot}32 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$PbO_2 \mid CuSO_4 \quad 0{\cdot}89 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Metall.

Beide Potentialdifferenzen addiren sich. Die Kraft zwischen Kupfer und der Lösung ist um 0·1 Volt grösser als beim gewöhnlichen Daniell-Elemente, was wohl wieder durch die während des Ladens gebildete Schwefelsäure bedingt ist. Entladen gab der

Accumulator nahezu gar nichts; denn die Potentialdifferenz der ihres Superoxyds beraubten Bleiplatte und der Lösung wirkt jetzt der Differenz zwischen Kupfer und der Lösung entgegen, so dass sich beide Potentialdifferenzen nahezu aufheben.

Ich füge noch eine Zusammenstellung der in dieser Abhandlung besprochenen Elemente an.

Marié-Davy-Element:

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid C$$

In Volt: $\overrightarrow{1\cdot06}$ $\overrightarrow{0\cdot43}$ Ganze Kraft $= 1\cdot5$.

Warren-de-la-Rue-Element:

$$Zn \mid NH_4Cl \mid AgCl, Ag$$

In Volt: $\overrightarrow{1\cdot04}$ $\overrightarrow{0\cdot03}$ Ganze Kraft $= 1\cdot07$.

Niaudet-Element:

$$Zn \mid NaCl \mid \text{Chlorkalk}, C$$

In Volt: $\overrightarrow{1\cdot02}$ $\overrightarrow{0\cdot63}$ Ganze Kraft $= 1\cdot65$.

Planté-Accumulator (geladen):

$$Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2$$

In Volt: $\overrightarrow{0\cdot9}$ $\overrightarrow{1\cdot3}$ Ganze Kraft $= 2\cdot2$.

Böttcher-Accumulator (geladen):

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid PbO_2$$

In Volt: $\overrightarrow{1\cdot16}$ $\overrightarrow{0\cdot97}$ Ganze Kraft $= 2\cdot13$.

Sutton-Accumulator (geladen):

$$Cu \mid CuSO_4 \mid PbO_2$$

In Volt: $\overrightarrow{0\cdot32}$ $\overrightarrow{0\cdot89}$ Ganze Kraft $= 1\cdot22$.

Über die relativen Eigenschaften der molekularen elektrischen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen.

Von Gustav Jäger.

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

Am Schlusse meiner Abhandlung „Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen“ [1] stellte ich folgende Formel auf:

$$\frac{L}{L_1} = \frac{\frac{1}{(d+\delta)^2} + \frac{1}{(d'+\delta)^2}}{\frac{1}{(d_1+\delta)^2} + \frac{1}{(d_1'+\delta)^2}}.$$

In derselben sind L und L_1 die molekularen Leitungsfähigkeiten zweier von einander verschiedener Salzlösungen, δ der Molekulardurchmesser des Lösungsmittels, d, d', d_1, d_1' die Molekulardurchmesser der Jonen. Durch diese Formel sind die relativen Eigenschaften der molekularen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen gekennzeichnet, und wir können daraus folgende Consequenzen ziehen.

Wenn wir δ dadurch variiren lassen, dass wir der Reihe nach verschiedene Lösungsmittel anwenden, so nähert sich der Quotient $\frac{L}{L_1}$ umsomehr dem Grenzwerthe Eins, je grösser δ wird.

---

[1] Diese Sitzber., XCVI. Bd. 1887; Monatshefte f. Chemie, VIII, 498.

Anmerkung. Der „Deutschen chemischen Gesellschaft“ sage ich den besten Dank, dass sie in ihren diesjährigen Berichten S. 674 hierüber hat referiren wollen. Nur möchte ich dabei die Bitte aussprechen, das Referat künftig einem Herrn zu übergeben, der in der Lage ist, auch dem mathematischen Theile meiner Arbeit zu folgen.

Diese relative Eigenschaft der molekularen Leitungsfähigkeiten können wir folgendermassen aussprechen:

Das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen nähert sich mit wachsender Molekel des Lösungsmittels der Grenze Eins.

Oder:

Mit wachsender Molekel des Lösungsmittels nähern sich alle molekularen Leitungsfähigkeiten demselben Grenzwerthe.

Es ist nun ferner eine Änderung von δ in Folge der Temperaturänderung möglich, indem ja im Allgemeinen die Grösse der Wirkungssphäre der Molekel mit der Temperatur wächst; und zwar ist diese Grössenveränderung durch den Ausdehnungscoëfficienten des Lösungsmittels bestimmt. Insofern wir nun nur geringe Temperaturunterschiede in Betracht ziehen, und der Ausdehnungscoëfficient der dabei vorkommenden Flüssigkeiten sehr klein ist, können wir die Volumsveränderungen der letzteren vernachlässigen. Dann können wir δ als constant betrachten und erhalten das Resultat:

Das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen ist von der Temperatur unabhängig.

Schliesslich möchte ich noch eine Consequenz aus der Theorie des Herrn F. Kohlrausch über die molekularen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen ableiten. Aus dieser Theorie ergibt sich die Formel:

$$\frac{L}{L_1} = \frac{u+v}{u_1+v_1},$$

wenn u, v, u_1, v_1 die molekularen Geschwindigkeiten der entsprechenden Jonen sind. Wählen wir zwei Salze, die ein gemeinsames Jon besitzen, z. B. das Anion, so ist $u = u_1$. Ersetzen wir dieses gemeinsame Jon der Reihe nach durch andere Jonen, so nähert sich der Quotient $\frac{L}{L_1}$ umsomehr der Grenze Eins, je grösser u wird. Wir können daher sagen:

Ersetzt man in zwei Salzen, die ein gemeinsames Jon besitzen, dieses gemeinsame Jon der Reihe nach

durch andere Jonen, so ist das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten der Lösungen je zweier entsprechender Salze um so weniger von Eins verschieden, je grösser die molekularen Leitungsfähigkeiten dieser Salze sind.

Es handelt sich nun darum nachzuweisen, ob diese theoretisch abgeleiteten Sätze mit den Experimenten übereinstimmen.

Zur Bestätigung des ersten Satzes machte ich eine Reihe von Messungen, welche ich in Folgendem mittheilen will.

Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes der Lösungen von Leichtmetallsalzen benützte ich die Methode des Herrn F. Kohlrausch, Wechselströme eines Inductionsapparates und Telephon. Da bekanntlich das Telephon nicht vollständig zum Schweigen kommt, sondern nur ein Tonminimum erreicht werden kann, so nahm ich für den Widerstand der Lösung immer das Mittel zwischen den beiden Grenzwerthen des Tonminimums. Auf diese Weise erhielt ich Werthe, die bei vorsichtigem Messen um nicht mehr als zwei Procent von einander verschieden waren, so dass die dadurch erhaltenen Resultate höchstens um ein Procent von den wahren Werthen abweichen. Es ist dies auf diesem Gebiete der Messung wohl eine vollständig genügende Genauigkeit.

Als Elektrolyten benützte ich Chlorkalium und Chlornatrium, als Lösungsmittel Gemische von Wasser mit Alkohol, Glycerin, und Zucker. Die Elektrolyten wurden in Mengen von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Grammvalenz im Liter gelöst. Die Lösungsmittel wurden derart hergestellt, dass dem Wasser 20, 40 und 60 Volumprocente Alkohol etc. beigemischt wurden.

Folgende Tabellen sind nun so angefertigt, dass die Horizontalreihe die gelösten Mengen des Elektrolyten angibt, während in die Verticalreihe die verschiedenen Lösungsmittel zu stehen kommen. Sämmtliche Leitungsfähigkeiten sind auf diejenige des Quecksilbers gleich Eins bezogen und in der Tabelle mit 10^8 multiplicirt. Alle Lösungen hatten die Temperatur 15°.

Leitungsfähigkeiten des Chlorkalium.

$10^8 l$	$\frac{1}{4}$ V.	$\frac{1}{8}$ V.	$\frac{1}{16}$ V.	$\frac{1}{32}$ V.
100% Wasser	251	131	69·4	34·7
80 „ 20% Alkohol....	134	70·2	36·4	18·3
60 „ 40 „	82	44	23·9	13·4
40 „ 60 „	57·8	31	16·9	9·52
80 „ 20 Glycerin....	140	71·1	38·6	20·4
60 „ 40 „	76·6	38·8	20·6	11·3
40 „ 60 „	32	16·9	9·29	—
80 „ 20 Zucker.....	111	60·8	31·7	17·6
60 „ 40 „	30·3	17	9·9	6·08

Leitungsfähigkeiten des Chlornatrium.

$10^8 l$	$\frac{1}{4}$ V.	$\frac{1}{8}$ V.	$\frac{1}{16}$ V.	$\frac{1}{32}$ V.
100% Wasser	197	102	53·2	28·1
80 „ 20% Alkohol....	107	56·2	30	15·8
60 „ 40 „	71·1	38·3	20·5	10·9
40 „ 60 „	51·7	28·2	15·5	8·56
80 „ 20 Glycerin....	109	61·5	33	18·2
60 „ 40 „	59	31	17·3	9·7
40 „ 60 „	25·5	13·9	7·6	—
80 „ 20 Zucker.....	82	46·1	25 4	14·6
60 „ 40 „	24·2	14·7	8·2	

Die Leitungsfähigkeit, welche das Lösungsmittel an und für sich besitzt, kann hier vollständig vernachlässigt werden, indem sie nicht $^1/_{10}$ Procent von der Leitungsfähigkeit auch der verdünntesten hier angewandten Lösung beträgt, ein Werth, der weit unter dem möglichen Beobachtungsfehler liegt.

Die Tabellen ergeben vorerst, dass der Gang der Leitungsfähigkeit mit der Menge des gelösten Salzes ganz analog demjenigen von wässerigen Lösungen ist, indem mit zunehmender Verdünnung die Leitungsfähigkeit sich einer linearen Function des Salzgehaltes nähert. Es ist uns also auch hier gestattet, auf

gleiche Weise wie bei wässerigen Lösungen die molekulare Leitungsfähigkeit aus der Formel:

$$l = \alpha m + \beta m^2$$

zu berechnen. Für m setzte ich immer die gelöste Salzmenge in Grammvalenzen ein und nenne nun jenen Werth von α, der aus $m = \frac{1}{4}$ und $m = \frac{1}{8}$ hervorgeht, die molekulare Leitungsfähigkeit von $\frac{1}{4}$ Grammvalenz u. s. w. In diesem Sinne sind folgende Tabellen der molekularen Leitungsfähigkeiten angefertigt.

Molekulare Leitungsfähigkeiten des Chlorkalium.

$10^8 L$	$\frac{1}{4}$ V.	$\frac{1}{8}$ V.	$\frac{1}{16}$ V.
100% Wasser	1092	1171	1110
80 „ 20% Alkohol	587	603	589
60 „ 40 „	376	413	475
40 „ 60 „	265	293	339
80 „ 20 Glycerin	578	666	688
60 „ 40 „	314	349	394
40 „ 60 „	142	162	—
80 „ 20 Zucker	529	528	619
60 „ 40 „	151	181	231

Molekulare Leitungsfähigkeiten des Chlornatrium.

$10^8 L$	$\frac{1}{4}$ V.	$\frac{1}{8}$ V.	$\frac{1}{16}$ V.
100% Wasser	844	886	947
80 „ 20% Alkohol	471	510	531
60 „ 40 „	328	350	370
40 „ 60 „	244	270	300
80 „ 20 Glycerin	548	564	637
60 „ 40 „	260	307	344
40 „ 60 „	120	132	—
80 „ 20 Zucker	410	444	528
60 „ 40 „	138	145	—

Ich bildete nun die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten, indem ich immer diejenigen des Chlorkalium durch die entsprechende des Chlornatrium dividirte und die Quotienten dann in folgende Tabelle brachte.

Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten des Chlorkalium und des Chlornatrium.

$\frac{L}{L_1}$				$\frac{1}{4}$ V.	$\frac{1}{8}$ V.	$\frac{1}{16}$ V.
100%	Wasser		.....	1·294	1·322	1·172
80	„	20%	Alkohol.....	1·246	1·182	1·109
60	„	40	„	1·146	1·18	1·284
40	„	60	„	1·086	1·085	1·13
80	„	20	Glycerin	1·055	1·181	1·08
60	„	40	„	1·208	1·137	1·145
40	„	60	„	1·183	1·227	—
80	„	20	Zucker.....	1·29	1·189	1·172
60	„	40	„	1·094	1·248	—

Die chemische Zusammensetzung des Alkohols, Glycerins und Zuckers lässt erwarten, dass die Molekeln dieser Substanzen grösser seien, als die des Wassers. In der That sind auch die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten im Wasser mehr von Eins verschieden als diejenigen, welche die Gemische von Wasser mit obigen Substanzen ergeben. Desgleichen zeigt sich auch, dass im grossen Ganzen die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten mit dem Procentsatz der dem Wasser beigemischten Substanzen sich der Einheit nähern. Es wird also der theoretisch abgeleitete Satz durch das Experiment bestätigt. Die vorhandenen Ausnahmen sind nur scheinbare und haben lediglich in der Art und Weise der Bestimmung der molekularen Leitungsfähigkeit ihren Grund. Dieselbe wurde aus der Formel:

$$l = \alpha m + \beta m^2$$

gefunden. In meiner Abhandlung „Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze“ [1] zeigte ich aber, dass

[1] Sitzungsber., XCVI Bd., 1887.

durch eine derartige Formel der Gang der Leitungsfähigkeit nicht genau charakterisirt ist. Das hat zur Folge, dass auch die Werthe für die daraus berechneten molekularen Leitungsfähigkeiten nur angenähert richtig sein können. Nun muss aber ein kleiner Fehler bei den Quotienten derselben, die alle von der Einheit nur wenig verschieden sind, umsomehr ins Gewicht fallen, je mehr sich diese der Einheit nähern. Es ist daher gar nicht auffällig, dass das Experiment zwar im Allgemeinen, aber nicht für alle Fälle dem theoretisch abgeleiteten Satze zu entsprechen scheint, zumal ja bei derselben Lösung die aus verschiedenen Salzmengen berechneten molekularen Leitungsfähigkeiten ziemlich verschieden von einander sind, und bei der Bestimmung der absoluten Leitungsfähigkeit die beobachteten Werthe von den wahren bis auf 1 Procent verschieden sein können.

Zur Beurtheilung der Richtigkeit unseres zweiten Satzes, dass nämlich das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen von der Temperatur unabhängig ist, erlaube ich mir folgende Stellen aus der Abhandlung des Herrn F. Kohlrausch „Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter“ [1] anzuführen:

„Es liegen die Temperaturcoëfficienten sehr verdünnter Lösungen (von Chlormetallen) zwischen den engen Grenzen 0·0211 und 0·0233 oder $\frac{1}{47}$ und $\frac{1}{43}$ eingeschlossen. Bei dem geringen Unterschiede der äussersten Werthe 0·0255—0·0211 = = 0·0044 oder $\frac{1}{230}$ unter allen Salzen, 0·0233 − 0·0211 = = 0·0022 oder $\frac{1}{460}$ unter den Salzen mit einbasischen Mineralsäuren dürfen wir also ohne weitere Erörterungen sagen, dass die Beziehungen, welche wir für die Leitungsvermögen verdünnter Salzlösungen bei 18° aufgestellt haben, überhaupt bei mittleren Temperaturen gelten. Sucht man nach einer Auslegung der gefundenen Thatsachen, so wird man dieselbe also wohl nur in

[1] Wied. Ann. VI. S. 193 u. f.

der Annahme finden, dass die Widerstände der Jonen im Wasser alle durch die Temperatur um nahe gleiche Verhältnisse geändert werden. Es ist dies ein höchst beachtenswerther Satz.“

Zur Prüfung des dritten Satzes, dass nämlich, wenn man in zwei Salzen, die ein gemeinsames Jon besitzen, dieses gemeinsame Jon der Reihe nach durch andere Jonen ersetzt, das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten der Lösungen je zweier entsprechender Salze umsoweniger von Eins verschieden sei, je grösser die molekularen Leitungsfähigkeiten dieser Salze sind, brachte ich die meisten der von Herrn F. Kohlrausch gefundenen molekularen Leitungsfähigkeiten in folgende Tabelle derart, dass ich die Anionen nach ihrer Leitungsfähigkeit in eine Horizontalreihe und ebenso die Kationen in eine Verticalreihe anordnete.

Tabelle der Leitungsfähigkeiten.

$10^7 L$	$C_2H_3O_2$	$^1/_2CO_3$	$^1/_2SO_4$	NO_3	Cl	Br	J
$^1/_2Zn$	—	—	—	—	68	69	70
Li.....	—	—	—	—	70	—	76
$^1/_2Na_2$	—	55	63	—	—	—	—
$^1/_2Mg$	—	—	—	68	72	—	—
$^1/_2Ca$	—	—	—	71	75	73	73
$^1/_2Ba$	—	—	—	69	79	88	88
Na	55	—	—	76	81	81	84
$^1/_2K_2$	—	78	79	—	—	—	—
NH_4	—	—	—	93	95	103	102
K	70	—	—	92	97	104	103
H	—	—	—	334	223	311	328

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass unser Satz im Grossen und Ganzen stimmt, besonders wenn man Salze wählt, deren Leitungsfähigkeiten von einander möglichst verschieden sind. Greifen wir z. B. die vier Salze, essigsaures Kalium und -Natrium, sowie Chlorkalium und -Natrium heraus, so haben wir folgende molekulare Leitungsfähigkeiten:

$$KCl = 97,\ NaCl = 81,\ K\bar{A} = 70,\ Na\bar{A} = 55.$$

Bilden wir nun die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten jener Salze mit gemeinsamem Anion, so erhalten wir:

$$\frac{KCl}{NaCl} = \frac{97}{81} = 1 \cdot 20, \quad \frac{K\bar{A}}{Na\bar{A}} = \frac{70}{55} = 1 \cdot 27.$$

Vergleichen wir jene Salze, deren Kation gemeinsam, so ergibt sich:

$$\frac{KCl}{K\bar{A}} = \frac{97}{70} = 1 \cdot 39, \quad \frac{NaCl}{Na\bar{A}} = \frac{81}{55} = 1 \cdot 47.$$

In beiden Fällen zeigt sich, dass der Quotient der grösseren Leitungsfähigkeiten von Eins weniger verschieden ist, als jener der kleineren. Die Ausnahmen, die hier vorkommen, haben wohl nicht ihren Grund in der Unrichtigkeit des Satzes, sondern, wie ich schon früher bemerkte, in der Art und Weise der Bestimmung der molekularen Leitungsfähigkeiten, wonach die Werthe derselben nur angenähert richtig sein können.

Über das Colchicin.

Von Dr. S. Zeisel.

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors Ad. Lieben.

II. Abhandlung.

Vor einiger Zeit war es mir möglich geworden, das Colchicin in reinem Zustande darzustellen, seine Zusammensetzung — $C_{22}H_{25}NO_6$ — zu ermitteln und festzustellen, dass es der Methyläther des Colchiceins sei.

In der vorliegenden Abhandlung berichte ich über seither ausgeführte Versuche, welche zum Theile die früher erlangten Ergebnisse bestätigen, zum Theile zur Erweiterung unserer Kenntniss der chemischen Constitution des Colchicins beitragen.

Es hat sich herausgestellt, dass im Colchicin vier, im Colchicein aber nur drei Methoxylgruppen enthalten sind.

Dies folgt nicht blos aus den von mir ausgeführten quantitativen Bestimmungen des Methoxylgehaltes des Colchicins und Colchiceins, sondern auch aus dem Studium der aus Letzterem durch weitergehende Einwirkung von Salzsäure gebildeten Producte.

Die Wirkung starker Chlorwasserstoffsäure auf Colchicin ist von zweierlei Art. Durch Abspaltung eines im Moleküle des Alkaloids präformirten Essigsäurerestes entsteht die Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$, welche wie das Colchicein noch drei Methoxyle enthält.

Gleichzeitig mit diesem Körper oder auch aus demselben entstehen die Körper $C_{18}H_{19}NO_5$ und $C_{16}H_{15}NO_5$.

Von dem Ersteren konnte ich nachweisen, dass er noch zwei, von dem Letzteren, dass er keine durch Jodwasserstoff abspaltbare Methylgruppen enthält. Damit stimmt ja auch ihre

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1886. 557.

um CH_2, beziehungsweise $(CH_2)_3$ von der Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ differirende Zusammensetzung überein.

Die vier Methoxyle des Colchicins sind nicht in derselben Weise gebunden. Denn durch Kochen mit selbst überschüssiger verdünnter Natronlauge gelingt es nur ein Methyl durch Natrium zu ersetzen. Es entsteht Colchiceinnatrium.

Es liegt nahe, dieses verhältnissmässig leicht abspaltbare Methoxyl als in einer methylirten Carboxylgruppe enthalten anzunehmen, während für die drei gegen Alkali beständigen kaum eine andere Function übrig bliebe, als eine solche, wie sie dem Methyl in einfachen und gemischten Methyläthern zukommt.

Eine willkommene Bestätigung erfährt diese Anschauung durch das Verhalten des Colchicins gegen Ammoniak.

Es wird von diesem sehr leicht in eine Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O_5$ umgewandelt, indem ein Methoxyl durch eine Amidgruppe ersetzt wird. Diese Verbindung verhält sich zum Colchicein wie ein Säureamid zur zugehörigen Säure. Denn beim Erhitzen mit Natronlauge wird sie in Ammoniak und Colchiceinnatrium umgewandelt.

Wenn, was nach dem Vorhergehenden kaum zu umgehen sein dürfte, im Colchicein eine Carboxylgruppe anzunehmen ist, dann sind auch die Verbindungen $C_{19}H_{21}NO_5$, $C_{18}H_{19}NO_5$ und $C_{16}H_{15}NO_5$ als einbasische Carbonsäuren anzusehen.

Basicitätsbestimmungen, welche an diesen Substanzen ausgeführt wurden, haben dies auch vollkommen bestätigt.

Über die Function, die dem Stickstoffatome im Colchicinmolekülе zukommt, habe ich bis jetzt kein endgiltiges Urtheil. Indess sind einige Thatsachen hervorgetreten, die in dieser Richtung verwerthbar sein dürften.

Es wurde bereits erwähnt, dass aus Colchicein durch Einwirkung starker Salzsäure neben der Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ Essigsäure gebildet wird. Ein quantitativer Versuch hat gezeigt, dass aus je einem Molekülе Colchicein ein Molekül Essigsäure entsteht.

Bedenkt man, dass von den sechs Sauerstoffatomen des Colchicins fünf an drei Methoxylreste und die methylirte Carboxylgruppe vertheilt sind, dann wird man nothwendigerweise zum Schlusse geführt, dass die nachgewiesene Acetylgruppe entweder

direct an ein Kohlenstoffatom des übrigen Atomcomplexes oder an den Stickstoff des Colchicins gebunden sein müsse.

Im ersteren Falle läge ein Keton vor, in letzterem eine im Ammoniakreste acetylirte Amido- oder Imidoverbindung.

Eine leicht vor sich gehende Abspaltung von Essigsäure aus einem Keton des Typus CH.CO.CX wäre nun allerdings nicht undenkbar. Ich erinnere nur an den Acetessigäther. Indess glaube ich wegen der bedeutsamen Veränderung, welche der Charakter des Colchiceins durch den Austausch des Acetyls gegen Wasserstoff erfährt, das Colchicin nicht in diese Körperclasse einreihen zu dürfen.

Die Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ besitzt nämlich, unbeschadet ihrer Säurenatur, ganz ausgesprochen die Eigenschaften einer Base, was beim Colchicin und Colchicein nur in sehr geringem Masse der Fall ist.

Dies erinnert zu sehr an das Verhalten der Acetursäure und ähnlich constituirter Körper, als dass man nicht versucht sein sollte, im Colchicin eine acetylirte Amidgruppe —NH.COCH$_3$ anzunehmen.

Die Acetursäure $CH_3CO.NH.CH_2.COOH$ ist eine so schwache Base, dass ihr Hydrochlorid schon durch Wasser vollständig zerlegt wird,[1] während bekanntlich die Amidoessigsäure eine beständige Salzsäureverbindung liefert.

Ganz ähnlich das Colchicein einerseits, die Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ anderseits.

Ebensowenig wie der Methyläther der Acetursäure nach Curtius fähig ist, sich mit Säuren zu stabilen Salzen zu vereinigen, sind einfache Säureverbindungen des Colchicins, des Methyläthers des Colchiceins, darstellbar.

Das Ammoniumsalz der Acetursäure wird bereits durch Kochen mit Wasser in die freie Säure und Ammoniak zerlegt Auch das Colchicein scheint sich mit Ammoniak zu verbinden wenigstens löst es sich in wässerigem Ammoniak mit derselben Leichtigkeit wie in Alkalilaugen und Carbonaten. Dunstet man aber diese ammoniakalische Lösung ab, so hinterbleibt reines Colchicein.

---

[1] Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17. Bd. 1663.

Diese Analogie erstreckt sich sogar noch auf einige andere allerdings minder wesentliche Vergleichspunkte.

Es könnte auffallend erscheinen, dass das Colchicin sich so ausserordentlich viel leichter in Wasser löst als das schwer lösliche Colchicein. Im Allgemeinen nimmt ja die Wasserlöslichkeit namentlich der stickstofffreien Säuren durch die Esterification ganz erheblich ab.

Nun finde ich aber für die freie Acetursäure und ihren Methyl- sowie auch Äthylester ganz analoge Löslichkeitsverhältnisse angegeben. Ebenso ist, um eine andere acidylirte Amidosäure zu nennen, der Hippursäuremethylester in Wasser fünfmal so leicht löslich als die freie Hippursäure.

Darauf, dass Colchicin und Acetursäuremethylester mit Eisenchlorid keine Farbenreaction geben, Colchicein und desacetylirtes Colchicein ($C_{19}H_{21}NO_5$) aber durch dieses Reagens intensiv geröthet werden, gerade so wie Acetursäure und Glycocoll, will ich kein besonderes Gewicht legen; aber es verdient doch bemerkt zu werden.[1]

Dass endlich, wie es den Anschein hat, und wie von Hübler[2] und Anderen schon früher behauptet worden ist, Jodmethyl auf Colchicin nicht einwirkt, widerspricht der Annahme einer acetylirten Amidgruppe in dem Alkaloid nicht. Denn, so viel ich weiss, sind bis jetzt weder Acetur- und Hippursäure noch Acetanilid und ähnliche Verbindungen durch directe Einwirkung von Jodmethyl zu methyliren gewesen.

Enthält Colchicin und Colchicein den Acetylamidrest, dann ist in der Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$, wie bereits oben angedeutet wurde, eine NH_2-Gruppe anzunehmen. Die Substanz muss eine amidirte Carbonsäure sein. Damit stimmt es ganz gut, dass sie fähig ist, wie dies von den meisten Amidocarbonsäuren bekannt ist, bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge Kupfer in Lösung zu erhalten.

---

[1] Dass alkoholische Colchiceinlösung auf Zusatz von Fe_2Cl_6 granatroth, auf weiteres Hinzufügen des Reagens oder von Salzsäure aber grün wird, ist erst kürzlich von mir beobachtet worden. Vorher war mir nur die Eisen-Grünfärbung des Colchiceins in wässerig-salzsaurer Lösung bekannt.

[2] Arch. f. Pharm. [2]. CXXI. 193.

Die in Vorhergehendem sehr wahrscheinlich gemachte Gegenwart einer mit Acetyl verbundenen Imidgruppe im Colchicein scheint zur Vorsicht zu mahnen bei der Deutung des sauren Charakters dieser Verbindung.

Könnte nicht bei der Umwandlung derselben in ihre Metallverbindungen das an den Stickstoff des Imids gebundene Wasserstoffatom durch Metall ersetzt worden sein? Wir sehen ja an der Harnsäure wie unter Umständen ein oder mehrere Imidgruppen einer bestimmt carboxylfreien Verbindung ganz ausgesprochenen Säuretypus aufprägen können. Ja selbst das Acetanilid, in welchem keine solche Häufung von Carbonylgruppen statt hat wie in der Harnsäure, ist fähig, seinen Imidwasserstoff gegen Natrium umzutauschen.

Eine solche Möglichkeit ist, glaube ich, vollständig von der Hand zu weisen.

Denn meine Behauptung, das Colchicein und seine hier beschriebenen Abkömmlinge seien einbasische Carbonsäuren, ruht nicht allein auf der Fähigkeit derselben, Basen und Carbonate zu neutralisiren, sie wird auch dadurch gestützt, dass der eine das Colchicin vom Colchicein unterscheidende Methylrest durch die Einwirkung von Alkalien leicht eliminirt wird, dass es nicht minder leicht gelingt Colchicin in eine Verbindung vom Charakter eines Säureamids überzuführen, dass endlich die Säure-Eigenschaften des Colchiceins durch Abspaltung des Acetyl oder was hier dasselbe ist, durch Umwandlung der Imid- in eine Amidgruppe durchaus nicht verloren gehen. Desacetylirtes Colchicein $C_{19}H_{21}NO_5$ ist gerade so wie das Colchicein eine einbasische Säure. Alles dies ist mit der Annahme des blos durch Imidwasserstoff bedingten sauren Charakters des Colchiceins vollkommen unvereinbar.

Einige von den zuletzt angeführten Thatsachen schliessen auch die andere in meiner ersten Abhandlung über das Colchicin offen gelassene Möglichkeit aus, als könnte das Colchicein ein einatomiges Phenol sein.

Alles dies vorausgeschickt, werden die nachfolgenden aufgelösten Formeln und die vorgeschlagenen Namen der von mir dargestellten Abkömmlinge des Colchicins ohne weiteres verständlich erscheinen.

$C_{16}H_{15}NO_5 = C_{15}H_9\begin{cases}(OH)_2\\NH_2\\COOH\end{cases}$ Colchicinsäure,

$C_{18}H_{19}NO_5 = C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_2\\OH\\NH_2\\COOH\end{cases}$ Dimethylcolchicinsäure,

$C_{19}H_{21}NO_5 = C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_3\\NH_2\\COOH\end{cases}$ Trimethylcolchicinsäure,

$C_{21}H_{23}NO_6 = C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_3\\NH.COCH_3\\COOH\end{cases}$ Colchicein oder Acetotrimethylcolchicinsäure,

$C_{21}H_{24}N_2O_5 = C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_3\\NH.COCH_3\\CO.NH_2\end{cases}$ Acetotrimethylcolchicinsäureamid oder Colchicamid,

$C_{22}H_{25}NO_6 = C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_3\\NH.COCH_3\\COOCH_3\end{cases}$ Colchicin.

Bestimmung des Methoxylgehaltes[1] des Colchicins.

I. 0·2388 Grm. reinen bei 100° C. getrockneten Colchicins lieferten 0·555 Grm. Ag J, entsprechend 30·70% OCH_3.

II. 0·2096 Grm. derselben Substanz lieferten 0·4882 Grm. Ag J, entsprechend 30·76% OCH_3.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2N(OCH_3)_4$	Gefunden im Mittel
OCH_3	31·08%	30·73

Zur Controle wurde der Methoxylgehalt des Colchicingoldchlorids[2] bestimmt. 0·1892 Grm. in Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2359 Grm. Ag J entsprechend 16·47% OCH_3.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2N(OCH_3)_4HClAuCl_3$: 16·79% OCH_3.

---

[1] Zeisel, Über eine Methode zum quantitativen Nachweise von Methoxyl. Monatsh. f. Chemie 1885. 989.

[2] Zeisel, Über das Colchicin. Monatsh. f. Chemie 1886. 989.

Methoxylgehalt des Colchiceins.

I. 0·2631 Grm. in Exsiccator getrockneter Substanz lieferten 0·4706 Grm. AgJ, entsprechend 23·55% OCH_3.

II. 0·1625 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz lieferten 0·2909 Grm. AgJ, entsprechend 23·65% OCH_3.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2(OH)N(OCH_3)_3 . {}^1/_2H_2O$	Gefunden im Mittel
OCH_3	23·60%	23·60%.

Verhalten des Colchicins gegen Natronlauge.

Schon Hübler[1] hat die Umwandlung des Colchicins in Colchicein durch Alkalien und durch Bariumhydroxyd beobachtet, dieselbe jedoch nicht weiter verfolgt. Seine Angaben lauten nicht gerade sehr bestimmt.

Bei der Wichtigkeit, welche die theilweise Verseifbarkeit des Colchicins durch starke Basen für die Bestimmung der Function der Methoxylgruppen besitzt, hielt ich es für geboten, diesen Versuch zu wiederholen. Vorerst überzeugte ich mich, dass dem Colchicin nicht die Fähigkeit zukommt, Natronlauge in der Kälte zu neutralisiren.

0·3 Grm. Colchicin, in Wasser gelöst und mit Phenolphtalëin versetzt, wurden bereits durch 0·1 CC. drittelnormaler Natronlauge intensiv roth gefärbt.

Das Colchicein hingegen verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure.

Die vollendete Neutralisation ist vermittest Phenolphtalëin deutlich erkennbar.

1·296 Grm. lufttrockenen Colchiceins wurden mit Wasser übergossen, $^1/_3$-normale Natronlauge bis zur vollkommenen Lösung zugefügt, mit Phenolphtalëin gefärbt, $^1/_3$-normale Salzsäure bis zum Verschwinden der Färbung zufliessen gelassen und mit Lauge bis zur beginnenden Röthung zurücktitrirt. Zur eigentlichen Neutralisation waren 9·8 CC. Natronlauge verbraucht worden, welche 0·1303 Grm. NaOH enthielten, während das Verhältniss $C_{21}H_{23}NO_6 . {}^1/_2H_2O$: NaOH 0·1319 Grm. NaOH verlangt.

[1] Arch. f. Pharmacie [2]. CXXI. 193.

Als jedoch 0·401 Grm. bei 100° C. getrockneten reinen Colchicins mit überschüssiger $^1/_3$-normaler Natronlauge zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht worden waren, konnte durch Zurücktitriren mit Salzsäure nachgewiesen werden, dass 3·2 CC. Lauge neutralisirt worden waren, entsprechend 0·0402 Grm. NaOH. Für die Neutralisation einer aus dem Colchicin in äquimolekularer Menge entstandenen einbasischen Säure würden sich 0·0408 Grm. NaOH berechnen.

Dass aber wirklich Colchicein entstanden war, bewies der weitere Verlauf des Versuches. Die nach dem Titriren verbliebene rothe Flüssigkeit, schied nach dem Übersättigen mit Salzsäure im Verlaufe eines Tages kleine schwachgelb gefärbte Nädelchen einer schwerlöslichen Substanz aus, welche in die für Colchicein charakteristische Kupferverbindung übergeführt werden konnte. Das Aussehen und der Kupfergehalt dieses Salzes liess keinen Zweifel übrig, dass hier Colchiceinkupfer vorlag.

0·3078 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten nach dem Glühen 0·029 Grm. CuO, entsprechend 7·51% Cu. Wasserfreies Colchiceinkupfer verlangt 7·62% Cu.

Verhalten des Colchiceins gegen Chlorwasserstoffsäure.

Der Verlauf der Einwirkung der Salzäure auf Colchicein hat nicht blos das Ergebniss der Methoxylbestimmung bestätigt, sondern auch die Gegenwart einer Acetylgruppe in dieser Substanz und somit auch im Colchicin selbst erkennen lassen.

Schon als ich Colchicein mit dem dreifachen Gewichte Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt hatte, konnte ich nach dem Verdünnen und Destilliren aus dem Destillate vermittelst Silberoxyd ein Silbersalz vom Aussehen und der Zusammensetzung des essigsauren Silbers gewinnen.

Für die quantitative Bestimmung der Essigsäure wurden 1·1876 Grm. lufttrockenen Colchiceins mit 10 CC. wässeriger Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1·15 sechs Stunden auf 150° C. erhitzt. Der vor dem Erhitzen schön goldgelbe Röhreninhalt hatte sich nun braun gefärbt. Beim Öffnen der Röhre war, offenbar in Folge der Bildung von Chlormethyl, Druck zu bemerken. Die Flüssigkeit wurde in eine Retorte gebracht und

nach der Vorschrift von Fresenius[1] unter Zusatz von Phosphorsäure[2] die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben.

Nachdem $^3/_4$ Liter überdestillirt waren, durfte angenommen werden, dass sich die ganze Menge der gebildeten Essigsäure im Destillate befinde.

Zwar ging auch hernach noch saure Flüssigkeit über. Sie enthielt aber nur mehr Chlorwasserstoffsäure, da sie mit Silberoxyd gekocht und eingedampft ein fast silberfreies Filtrat lieferte.

Das die zuerst übergegangene Essig- und Chlorwasserstoffsäure enthaltende Destillat wurde eine Stunde lang mit Silberoxyd am Rückflusskühler gekocht, sodann kochend bis auf circa 300 CC. eingedampft, heiss filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach dem Erkalten auf 500 CC. gebracht.

300 CC. dieser Flüssigkeit lieferten genügend weit eingedampft ein Salz vom Aussehen des essigsauren Silbers.

0·2449 Grm. dieser vacuumtrockenen Silberverbindung lieferten nach dem Glühen 0·1576 Grm. Ag oder 64·48% Silber-

Silberacetat enthält 64·55% Ag.

In den restlichen 200 CC. wurde das gelöste Silber nach Volhard titrirt.

Es wurden 13·1 CC. Rhodankaliumlösung verbraucht, von welcher 1 CC. im Stande war 0·0098 Grm. Ag zu fällen.

Dies entspricht 0·17885 Grm. Essigsäure, welche in den obigen 500 CC. enthalten waren.

Das Colchicein hatte somit 15·06% Essigsäure geliefert, während das Verhältniss $C_{21}H_{23}NO_6 . {}^1/_2H_2O : C_2H_4O_2$ 15·26% Essigsäure verlangt.

Bei dieser Gelegenheit habe ich mich überzeugt, dass der Stickstoff des Colchiceins durch die Chlorwasserstoffsäure relativ leicht in Ammoniak übergeführt wird.

Der nach dem Abtreiben der Essigsäure verbliebene Destillationsrückstand, welcher neben harzig ausgeschiedener brauner Substanz überschüssige Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure enthielt, wurde mit Kalilauge übersättigt und weiter destillirt.

[1] Zeitschr. f. anal. Chemie 14. 172.

[2] Ich hielt den Zusatz von Phosphorsäure für zweckmässig, weil sie durch Erhöhung der Siedetemperatur das Übertreiben der Essigsäure erleichtert.

Die mit dem Wasser übergegangene alkalisch reagirende Substanz verbrauchte zur Neutralisation 9·3 CC. Salzsäure, von welcher 1 CC. 0·01219 Grm. HCl. enthielt.

Dies würde 0·0527 Grm. Ammoniak entsprechen, während aus den angewandten 1·1876 Grm. Colchicein, dem Verhältnisse $C_{21}H_{23}NO_6 . {}^1/_2H_2O : NH_3$ entsprechend 0·0507 Grm. NH_3 hätten entstehen sollen.

Die titrirte Flüssigkeit — zum Zurücktitriren war Natronlauge verwendet worden — wurde nochmals mit Ätzkali destillirt und lieferte ein Destillat, aus welchem Platinsalmiak mit seiner charakteristischer Krystallform und dem Platingehalte von 44·02% dargestellt werden konnte.

Salzsäureverbindung der Trimethylcolchicinsäure. Colchicein wurde mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Salzsäure vom spec. Gewichte 1·15 so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr von ausgeschiedenem Colchicein trübte.

Die intensiv gelbe Flüssigkeit wurde, nur wenig mit Wasser verdünnt, dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses nahm eigenthümlicherweise das Chlorhydrat der Trimethylcolchicinsäure und unangegriffenes Colchicein auf, während die gleichzeitig gebildeten Salzsäureverbindungen der Dimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure in der sauren wässerigen Lösung verblieben.

Nachdem die von der wässerigen Schichte getrennte Chloroformlösung mit Wasserdampf bis zur vollständigen Entfernung des Chloroforms destillirt worden war, wurde der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt und durch Hineinwerfen einiger Colchiceinkrystalle bewirkt, dass das noch unveränderte Colchicein sich in krystallinischer Form zum allergrössten Theile ausschied.

Diese Ausscheidung wurde so oft, als es ihre Menge noch lohnend erscheinen liess, immer wieder auf Trimethylcolchicinsäure verarbeitet.

Die von ihr abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit wurde abermals wiederholt mit kleinen Mengen Chloroform geschüttelt, welches nun fast nur in Lösung gebliebenes Colchicein aufnahm.

Denn, während die Salzsäureverbindung der Trimethylcolchicinsäure bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure aus

Wasser leicht ins Chloroform übergeht, wird sie ihrer blos wässerigen, keine freie Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung durch dieses Lösungsmittel nur in minimaler Menge entzogen.

Die nun colchiceinfreie Flüssigkeit erstarrte nach genügendem Einengen auf dem Wasserbade beim Erkalten zu einer Masse glänzender Krystallblättchen des Trimethylcolchicinsäurechlorhydrates.

Ich erhielt von dieser Verbindung 50% vom Gewichte des angewandten Colchiceins.

Die Substanz wurde vor der Analyse noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Die Mutterlaugen lieferten nach dem Eindampfen immer wieder Krystalle derselben Art. Nur die allerletzte, stark braun gefärbte, deren Menge nicht gross war, konnte nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden.

Die Analyse ergab für die bei 109° getrocknete Substanz die Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_5.HCl$.

0·3008 Grm. bei 109° C. getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd[1] verbrannt 0·6559 Grm. CO_2 und 0·1534 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl$
C....	59·47	60·10
H....	5·67	5·80

In lufttrockenem Zustande enthält das Salz $1^3/_4$ Molekule Krystallwasser.

I. 0·2666 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·1426 Grm. H_2O und 0·539 Grm. CO_2.

II. 0·337 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·6824 Grm. CO_2 und 0·1856 Grm. H_2O.

---

[1] Kopfer, Zeitschr. f. anal. Chemie 17. 28.

III. Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden zur Neutralisation des von 1·147 Grm. lufttrockener Substanz gelieferten Ammoniaks 7·75 CC. Salzsäurelösung verbraucht, welche pro Cubikcentimeter 0·01236 Grm. HCl enthielt.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl+1^3/_4H_2O$
	I	II	III	
C...	55·14	55·23	—	55·47
H...	5·94	6·12	—	6·22
N...	—	—	3·23	3·42

Bei 109° C. verlor die Verbindung ihr Krystallwasser vollständig, bei 90° C. (im Wasserbadtrockenschranke) ebenso im Vacuum über Schwefelsäure blos 1 Molekül H_2O, wie aus den nachfolgenden Krystallwasserbestimmungen und Elementaranalysen erhellt.

I. 0·7952 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 109° C. 0·0593 Grm.

II. 0·7544 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 109° C. 0·0565 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl.1^3/_4H_2O—1^3/_4H_2O$
	I	II	
Gewichtsverlust..	7·46	7·49	7·66

III. 0·1707 Grm. lufttrockener Substanz verloren im Vacuum 0·008 Grm.

IV. 0·9163 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 90° C. 0·042 Grm.

V. 0·7860 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 90° C. 0·0364 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl.1^3/_4H_2O—H_2O$
	III	IV	V	
Gewichtsverlust.	4·68	4·58	4·63	4·38

I. 0·1627 Grm. vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·3452 Grm. CO_2 und 0·0861 Grm. H_2O.

II. Das von 0·9182 Grm. bei 90° C. getrockneter Substanz bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gelieferte Ammoniak neutralisirte 6.5 CC. Salzsäurelösung vom Titre 0·01236 Grm. HCl.

III. 0·2361 Grm. bei 90° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·085 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl.^3/_4H_2O$
	I	II	III	
C	57·84	—	—	58·01
H	5·88	—	—	5.94
N	—	3·37	—	3·57
Cl	—	—	8·81	9·02

Die Verbindung enthält noch, wie die Methoxylbestimmung zeigte, die drei Methoxylgruppen, die im Colchicein vorhanden sind.

I. 0·3609 Grm. lufttrockener Substanz lieferten 0·6107 Grm. AgJ.

II. 0·3148 Grm. der lufttrockenen Substanz lieferten 0·5353 Grm AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{12}(OCH_3)_3NO_2.HCl+1^5/_4H_2O$
	I	II	
OCH_3	22·35	22·46	22·63

Das Chlorhydrat der Trimethylcolchicinsäure bildet glänzende gelblichweisse Krystallblättchen, bei langsamer Ausscheidung compactere mässig harte Krusten. Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser mässig leicht mit hellgelber Farbe, welche durch Salzsäurezusatz auffallend lebhafter wird.

Die wässerige Lösung röthet blaues Lakmuspapier. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich die freie Trimethylcolchicin-

säure in der Kälte als hellgelbe Gallerte, in der Hitze in Form gelber mikroskopischer Prismen aus. Bei weiterem Zusatze der Lauge löst sich die ausgeschiedene Substanz wieder mit lichtgelber Farbe auf.

Erst nach Verbrauch von annähernd zwei Molekülen Alkali für je ein Molekül des Chlorhydrats wird alkalische Reaction gegen Phenolphtalein bemerkbar.

0·8642 Grm. lufttrockener Substanz verbrauchten bis zur deutlichen Röthung von Phenolphtaleinpapier 11·6 CC. einer drittelnormalen Natronlauge, entsprechend 0·15463 Grm. NaOH. Das Ende der Reaction war nicht eben deutlich wahrzunehmen. Dies dürfte auch der Grund sein, dass die verbrauchte Menge Ätznatron mit der durch die Theorie geforderten nicht scharf übereinstimmt. Das Verhältniss $C_{19}H_{21}NO_5.HCl+1^3/_4H_2O$: 2NaOH verlangt 0·1682 Grm. NaOH.

Das Verhalten der Salzsäureverbindung der Trimethylcolchicinsäure gegen die üblichen Alkaloidreagentien ist dem des Colchiceins sehr ähnlich.

Chlorwasser erzeugt eine fast weisse, Bromwasser eine gelbliche, Jodlösung eine braune Fällung. Keiner dieser Niederschläge ist krystallinisch, alle in Kalilauge löslich.

Die Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid und Jodquecksilberjodkalium gleichen den entsprechenden des Colchiceins.

Cadmiumjodid liefert eine gelblichweisse amorphe Ausscheidung, die sich beim Erwärmen leicht löst und sich beim Erkalten wieder harzig abscheidet.

Durch Gerbsäure wird die blos wässerige Lösung nicht, die stark salzsaure gelb und harzig gefällt.[1]

Phenolwasser lässt die Lösung vollkommen klar, gleichgiltig ob überschüssige Salzsäure zugegen ist oder nicht.

Pikrinsäure bewirkt auch in grosser Verdünnung eine lebhaft citronengelbe Ausscheidung, anfangs harzige Tröpfchen bildend, nach kurzer Zeit aber flockig und krystallinisch.

---

[1] Während eine kalte wässerige Colchiceinlösung von Gerbsäure nicht verändert wird, wird eine concentrirtere wässerig alkoholische dadurch gefällt wie ich erst kürzlich zu beobachten Gelegenheit hatte.

Platinchlorid scheidet eine in Nädelchen krystallisirende gelbe Doppelverbindung aus.

Auf Zusatz von Goldchlorid entsteht anfangs ein hellrehbrauner flockiger Niederschlag, der bei weiterem Zusatze des Reagens dichter und dunkler grünbraun wird. (Das Goldchlorid war vollkommen eisenfrei.)

Durch wenig Eisenchlorid wird die rein wässerige Lösung der Trimethylcolchicinsäure sowohl, wie die ihres Chlorhydrates granatroth gefärbt, ohne dass sich ein Niederschlag ausscheidet. Die rothe Flüssigkeit erscheint in dünner Schicht und an den Rändern grünlich, ebenso bei starker Verdünnung. Sie zeigt in verdünntem Zustande im Spectroskope zwei nicht scharf begrenzte und nicht sehr dunkle Absorptionsstreifen in Orange und Gelbgrün, in concentrirter lässt sie nur ein schmales Band in Roth durch. Dieses Absorptionsspectrum unterscheidet sich anscheinend in Nichts von dem der rothen, beziehungsweise grünbraunen Chloroformlösung, die man bei der von mir in der ersten Abhandlung beschriebenen Chloroform-Eisenreaction erhält. Die durch Eisenchlorid geröthete Trimethylcolchicinsäurelösung wird auf weiteren Zusatz des Reagens wie auch durch überschüssige Salzsäure grün. Die grüne Lösung zeigt kein auffallendes Absorptionsspectrum. Gegen Chloroform verhält sie sich wie eine durch Eisenchlorid und Salzsäure grüngefärbte Colchiceinlösung.

Das Platindoppelsalz des Trimethylcolchicinsäurechlorhydrats wurde durch Fällung einer verdünnten wässerigen Lösung der Salzsäureverbindung mit Platinchlorid in Form büschelig vereinigter gelber Nädelchen erhalten. Es krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator abgegeben werden.

0·2130 Grm. auf der Thonplatte an der Luft getrockneter Substanz verloren im Exsiccator 0·0064 Grm., worauf sich das Gewicht weder im Vacuum noch bei 109° C. weiter veränderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$
H_2O	3·00	3·29

0·2066 Grm. exsiccator-trockener Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0366 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2PtCl_4$
Pt.....17·71	17·70

Die freie Trimethylcolchicinsäure wurde in Form eines aus mikroskopischen Prismen bestehenden Niederschlages durch Fällen der heissen wässerigen Lösung ihres Chlorhydrates vermittels der genau zureichenden Menge Kalilauge erhalten.

Die Verbindung ist im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_{19}H_{21}NO_5 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

0·2344 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5151 Grm. CO_2 und 0·1328 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.2H_2O$
C.....59·94	60·14
H..... 6·30	6·61

0·691 Grm. lufttrockener Substanz verloren, bis zur Gewichtsconstanz auf 135° erhitzt, ohne dass äussere Anzeichen irgend einer Zersetzung zu bemerken waren, 0·0624 Grm. im Gewichte.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.2H_2O$
H_2O .... 9·03	9·50

Die Verbindung scheint an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers langsam zu verlieren. Denn eine durch längere Zeit an der Luft gelegene Probe verlor beim Erhitzen auf 135° blos 8·26% an Gewicht, was $1^3/_4$ Molekül H_2O (8·36%) entsprechen würde.

Bei längerem Erhitzen auf 150° nimmt die bei 135° gewichtsconstant gewordene Substanz wieder an Gewicht ab,

indem sie sich langsam zersetzt. Im Verlaufe mehrerer Stunden war sie gesintert, endlich ganz geschmolzen, anfangs braungelb, in geschmolzenem Zustande fast undurchsichtig braunroth. Sie war nun in Salzsäure nicht mehr vollständig löslich, während die blos auf 135° erhitzt gewesene, von Chlorwasserstoffsäure klar gelöst wurde.

Auch dass sie bei längerem Erhitzen schon bei 150° schmilzt, darf als Anzeichen der Zersetzung betrachtet werden.

In der üblichen Weise bestimmt, lag der Schmelzpunkt bei 159°. Eben sichtbares Erweichen bei 156°.

Die Trimethylcolchicinsäure vermag bei Gegenwart eines grossen Überschusses von freiem Alkali Kupfer in Lösung zu erhalten.

Als Trimethylcolchicinsäure in concentrirter Natronlauge gelöst und Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte zugetropft wurde, entstand eine klare blaugrüne Lösung, welche sich erst dann von ausgeschiedenem Kupferhydroxyd trübte, als für zwei Moleküle der Säure ungefähr ein Molekül Kupfersalz verbraucht war.

Bei theilweiser Neutralisation des grossen Alkaliüberschusses mit verdünnter Schwefelsäure schied sich, während die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirte, ein flockiger Niederschlag von der Farbe etwa des Nickelhydroxyds aus, der sich bei weiterem Zusatze von Säure bis zur sauren Reaction wieder löste.

Die Salzsäureverbindung der Dimethylcolchicinsäure entsteht neben dem Chlorhydrate der dreifach methylirten Colchicinsäure, der Colchicinsäure und vielleicht der dazwischen liegenden Methylcolchicinsäure, die indess nie isolirt werden konnte, schon bei zweistündigem Erhitzen von Colchicin mit der dreifachen Menge 30procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade.

Die durch Schütteln mit Cchloroform von unverändertem Colchicin und Trimethylcolchicinchlorhydrat befreite Flüssigkeit, wird mehrmals abwechselnd zur Trockene abgedampft und wieder in Wasser aufgenommen, um die freie Salzsäure vollständig zu entfernen. Man erhält so als letzten Abdampfrückstand eine leicht zerreibliche amorphe braungelbe Masse, die sich leicht und vollkommen in Wasser löst. Diese Lösung

scheidet im Verlaufe mehrerer Tage matte, fast weisse mikroskopische Nädelchen der salzsauren Dimethylcolchicinsäure aus. Rascher erfolgt die Ausscheidung, wenn man eine Spur von Krystallen derselben Verbindung von einer früheren Darstellung einwirft.

Ich erhielt nach dem beschriebenen Verfahren von dieser Substanz 15 Procent des Gewichtes des angewandten Colchiceins. Eine weitaus grössere — bis circa 60procentige — Ausbeute wurde erzielt, wenn das Colchicëin mit der dreifachen Menge 30procentiger Chlorwasserstoffsäure drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 110° C. erhitzt wurde. In diesem Falle war die Menge der gebildeten Trimethylcolchicinsäure sehr gering.

Die rohe Salzsäureverbindung der Dimethylcolchiceinsäure war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Dabei musste die Neigung der Verbindung, übersättigte Lösungen zu bilden, in entsprechender Weise berücksichtigt werden.

Die zu den nachfolgenden mit I, III, V einerseits, II, IV, VI anderseits bezeichneten Analysen verwendete Substanz entstammte verschiedenen Darstellungen.

I. 0·2677 Grm. lufttrockener Substanz lieferte mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5518 Grm. CO_2 und 0·1406 Grm. H_2O.

II. 0·2608 Grm. bei 100° getrockneter Substanz, die gegen den lufttrockenen Zustand keinen Gewichtsverlust erlitten hatte, lieferte mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5378 Grm. CO_2 und 0·1382 Grm. H_2O.

III. Das von 1·2035 Grm. bei 90° getrockneter Substanz bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gelieferte Ammoniak neutralisirte 8·85 Grm. Salzsäurelösung vom Titre 0·01219 Grm. HCl.

IV. 0·1337 Grm. lufttrockener Substanz lieferten in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt 0·0508 Grm. AgCl.

V. 0·2774 Grm. luftrockener Substanz lieferten mit $AgNO_3$ gefällt 0·1024 Grm. AgCl.

VI. 0·2045 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit chlorfreiem Kalk geglüht 0·079 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5.HCl+H_2O$
	I	II	III	IV	V	VI	
C	56·22	56·24	—	—	—	—	56·31
H	5·84	5·89	—	—	—	—	5·78
N	—	—	3·45	—	—	—	3·66
Cl	—	—	—	9·23	9·13	9·53	9·24

Die Salzsäureverbindung der Dimethylcolchicinsäure enthält demnach ein Molekül Krystallwasser, das sie, wie ein specieller Versuch zeigte, selbst bei 150° nicht verliert.

Bei höherer Temperatur konnte sie nicht mehr getrocknet werden, da sie schon bei 150° Anzeichen von Zersetzung zeigte.

Der Methoxylgehalt der Verbindung ergibt sich aus den nachfolgenden zwei Bestimmungen.

I. 0·1699 Grm. vacuumtrockener Substanz lieferte 0·2006 Grm. AgJ

II. 0·1858 Grm. vacuumtrockener Substanz lieferten 0·2200 Grm. AgJ.

Dies entspricht an Methoxyl in 100 Theilen der Substanz:

Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{18}(OCH_3)_2O_3N\cdot HCl+H_2O$
I	II	
15·57	15·61	16·17

Ein Molekül der Salzsäureverbindung vermag 2 Moleküle Ätznatron zu sättigen. Die freie Dimethylcholchicinsäure verhält sich demnach wie eine einbasische Säure, wie aus folgendem Neutralisationsversuch erhellt.

0·5394 Grm. vacuumtrockener Substanz verbrauchten bis zur deutlichen Röthung von Phenolphtaleinpapier 9 CC. drittelnormaler Natronlauge oder 0·1200 Grm. NaOH, während das Verhältniss $(C_{18}H_{19}NO_5.HCl+H_2O):2\,NaOH$ 0·12324 Grm. NaOH erfordert.

Die Verbindung ist in Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich. Nach einer bloss approximativen Bestimmung lösen 100 Theile Wasser 2 Theile derselben auf.

Das Verhalten der Dimethylcholchicinsäure weicht in einigen Punkten von dem der früher beschriebenen Colchicinabkömmlinge ab.

Zu den nachfolgend aufgezählten Reactionen wurde eine wässerige Lösung des Salzes, die wegen der Schwerlöslichkeit desselben ziemlich verdünnt sein musste, verwendet.

Chlorwasser erzeugte eine weisslichgelbe, Bromwasser eine gelbe Trübung, Jodjodkalium einen starken rothbraunen Niederschlag. Diese Ausscheidungen wurden durch weiteren Salzsäurezusatz nicht verändert.

Quecksilberchlorid bewirkte eine geringe weissliche Ausscheidung, die sich auf Zusatz eines Tropfens starker Salzsäure vollkommen löste.

Auf Zusatz von Jodquecksilberjodkalium entstand eine starke weissgelbe Fällung, die durch Salzsäure verringert und dunkler gelb gefärbt wurde.

Cadmiumjodid schied einen weissgelben, in HCl löslichen Niederschlag aus.

Platinchlorid bewirkte keinerlei Veränderung. Ein Tropfen der mit diesem Reagens versetzten Flüssigkeit trocknet im Exsiccator zu einem gelben, an der Luft zerfliessenden Gummi ein.

Goldchlorid bewirkte einen amorphen braunen Niederschlag der auf weiteren Zusatz des Reagens dunkler und dichter wurde. Bei längerem Stehen in der Kälte schied sich Gold aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst die feste Verbindung mit orangegelber Farbe. Beim Einstreuen einer Spur eines festen Nitrates trat die schon beim Colchicein erwähnte Farbenreaction, welche auch die Trimethylcolchicinsäure zeigt, besonders schön auf, ebenso die Rothfärbung bei darauffolgendem Zusatze von Wasser und überschüssigem Ammoniak.

Phenolwasser veranlasste keinerlei Ausscheidung.

Pikrinsäure bewirkte einen starken gelben Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure nicht veränderte. Anfangs amorph war er im Verlaufe mehrerer Stunden krystallinisch geworden.

Gerbsäure lieferte keine Fällung. Erst auf Zusatz von Salzsäure wurde die Flüssigkeit trüb, vielleicht bloss von ausgeschiedener Gerbsäure, welche ja in Salzsäure weniger löslich ist als in Wasser.

Ein geringer Zusatz von Kalilauge bewirkte in der kalten Lösung die Ausscheidung der freien Dimethylcolchicinsäure in

Form mikroskopischer, hellgelber Prismen. In der Hitze entstand durch Lauge keine Fällung, wohl aber erstarrte die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer gelben Gallerte, falls nicht zu viel vom Reagens zugefügt worden war.

In einem Überschusse von Kalilauge waren sowohl der krystallinische Niederschlag wie die Gallerte mit hellgelber Farbe löslich.

Mit Eisenchlorid zeigt sowohl die rein wässerige wie die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung dieselben Farbenveränderungen wie die salzsaure Trimethylcolchicinsäure und das Colchicein. Das dort von der Wirkung geringen und starken Eisenchloridzusatzes Gesagte gilt auch hier. Schüttelt man jedoch die durch Eisenchlorid und Salzsäure grün gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform, so nimmt diess keinerlei Färbung an.

Die freie Dimethylcolchicinsäure wurde in krystallisirtem Zustande durch Fällung einer kalten, circa zweiprocentigen Lösung des Chlorhydrates durch soviel titrirte Natronlauge erhalten, als zur Neutralisation der in der Verbindung enthaltenen Salzsäure hinreichte.

Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene und auf einer Thonplatte an der Luft getrocknete Substanz erwies sich als nach der Formel $C_{18}H_{19}NO_5 + 4^1/_2H_2O$ zusammengesetzt.

0·2986 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5777 Grm CO_2 und 0·1783 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5 + 4^1/_2H_2O$
C	52·73	52·68
H	6·63	6·83

Die Dimethylcolchicinsäure verliert bei 119° C. ihr Krystallwasser nicht vollständig. Bei etwas höherer Temperatur scheint sie sich bereits in geringem Masse zu zersetzen.

0·5735 Grm. lufttrockener Substanz verloren bis zur Gewichtsconstanz bei 119° getrocknet 0·1067 Grm. oder 18·60%.

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5 . 4^1/_2H_2O — 4^1/_4H_2O$: 18·66%
$C_{18}H_{19}NO_5 . 4^1/_2H_2O — 4^1/_2H_2O$: 19·75
$C_{18}H_{19}NO_5 . 4^1/_2H_2O — 4\ H_2O$: 17·56.

Die Substanz konnte daher nicht in ganz entwässertem Zustande zur Analyse gebracht werden.

0·2198 Grm. bei 119° gewichtsconstant gewordener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5204 Grm. CO_2 und 0·1112 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5+\frac{1}{4}H_2O$
C	64·93	64·77
H	5·65	5·85

Dimethylcolchicinsäure schmilzt in nicht entwässertem Zustande bei 141—142° C. zu einer braungelben zähen Flüssigkeit.

Das Chlorhydrat der Colchicinsäure ist neben noch methoxylhältigen Verbindungen in der braungelben Mutterlauge enthalten, welche nach Abscheidung der Salzsäureverbindungen der Trimethyl- und Dimethylsäure verbleibt. Es ist mir vorläufig noch nicht gelungen, daraus ein krystallisirtes Product zu gewinnen.

Um wenigstens die Methylabspaltung zu vollenden, wurde diese Lösung zur Trockene gedampft und der braune leicht zerreibliche Trockenrückstand mit der vierfachen Menge Salzsäure von der Dichte 1·15 auf 140° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde dem Rohre eine Probe entnommen und geprüft, ob sie, mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht, noch Jodmethyl lieferte. Als dies nicht mehr der Fall war, wurde von den ausgeschiedenen kohligen Massen abfiltrirt und das Filtrat nachdem es zur Entfernung einer darin in geringer Menge vorhandenen, nicht basischen Substanz wiederholt mit Äther ausgeschüttelt worden war, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, in Wasser aufgenommen und nach abermaliger Filtration in drei Fractionen in der Kälte mit Kalilauge gefällt. Es schieden sich voluminöse, braune Flocken aus, die in den einzelnen Fractionen äusserlich blos in Bezug auf die mehr oder weniger dunkle Färbung variirten. Die Substanz liess sich wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit nicht gut auswaschen. Da sie überdies in Wasser recht merklich löslich ist, das Waschen also nicht zu lange fort-

gesetzt werden konnte, war es kaum möglich, sie ganz aschefrei zur Analyse zu bringen.

Die dritte, zugleich die hellste aber immer noch gelbbraune Fraction besass bei 109° C. getrocknet, die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_5$.

I. 0·1992 Grm. bei 109° zur Gewichtsconstanz gebrachter Substanz, welche 0·0052 Grm. Asche enthielten, lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·4548 Grm. CO_2 und 0·0816 Grm. H_2O.

II. 0·1990 Grm. bei 109° getrockneter Substanz entsprechend 0·1939 Grm. aschefreier Verbindung lieferten mit CuO und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0·453 Grm. CO_2 und 0·0776 Grm. H_2O.

In 100 Theilen der aschefreien Substanz:

	Gefunden	
	I	II
C.....	63·93	63·71
H	4·67	4·45

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_5$
C.....	63·78%
H	4·98%

Sobald es mir gelungen sein wird, diese Verbindung in einer besser definirten Form zu gewinnen, soll die Untersuchung derselben wieder vorgenommen werden.

Vorläufig mag noch das Verhalten ihrer salzsauren Lösung gegen die schon öfter erwähnten Reagentien beschrieben werden.

Chlorwasser erzeugte keinen, Bromwasser einen geringen gelben, Jodkalium einen amorphen braunen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bewirkte eine geringe gelbe, Platinchlorid eine undeutlich krystallinische, gelbe, Goldchlorid eine amorphe braune, Cadmiumjodid eine schmutzig gelbe, Kaliumquecksilberjodid eine braungelbe, amorphe Fällung.

Ähnliche Fällungen entstanden in der sauren Lösung auf Zusatz von Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure.

Die Pikrinsäurefällung war gelb, undeutlich krystallinisch.

Gerbsäure schied blos in der stark salzsauren Flüssigkeit braune in Wasser lösliche Flocken aus.

Wenig Kali schied in der Kälte voluminöse braune Flecken aus, im Überschusse des Reagens mit intensiv braunrother Farbe löslich.

Phenolwasser bewirkte keinerlei Veränderung.

In concentrirter Schwefelsäure war die freie Colchicinsäure mit brauner Farbe löslich. Auf Zusatz von einer Spur eines Nitrates trat bloss vorübergehend eine schmutzigrothe Färbung auf. Ammoniak im Überschusse zugesetzt, bewirkte dann eine prachtvoll rothe Färbung.

Eisenchlorid färbte die verdünnte salzsaure Lösung intensiv braunroth. Auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid oder von Salzsäure schlägt diese Färbung nicht in Grün um. Chloroform, mit der eisenchloridhältigen Flüssigkeit geschüttelt, bleibt farblos.

Amid der Acetotrimethylcolchicinsäure

$$C_{15}H_9(OCH_3)_3.(NH.COCH_3).COONH_2.$$

Wie aus dem über das Verhalten vom Colchicin gegen kochende Natronlauge Gesagten hervorgeht, hatte ich Grund zu vermuthen, dass im Colchicein eine Carbonsäure, im Colchicin ihr Methylester vorliege. In der Einwirkung von Ammoniak auf Colchicin hoffte ich ein Argument für oder gegen diese Annahme zu finden.

Ammoniak wirkt nun auf Colchicin in der That nicht anders als auf die Ester anderer Carbonsäuren ein. Die Alkoxylgruppe wird gegen NH_2 umgetauscht, welches aus der neuen Verbindung durch Einwirkung von Natronlauge eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt werden kann, indem nun Colchicein gebildet wird. Mit anderen Worten: aus Colchicin entsteht durch Ammoniak das Amid des Colchiceins.

Indess konnte möglicherweise das Ammoniak auch auf jene Atomcomplexe einwirken, welche dem Colchicin und Colchicein gemeinsam sind. Anderenfalls war zu erwarten, dass Colchicein durch Ammoniak höchstens in das unbeständige Ammoniumsalz umgewandelt würde, ohne im Übrigen eine weitergehende Ver-

änderung zu erleiden. Ich habe daher vorerst alkoholisches Ammoniak unter denselben Umständen auf Colchicein wie später auf Colchicin einwirken lassen.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Colchicein sich hiebei nicht ändert, wenn man von der Bildung des Colchiceinammoniums absieht.

Colchicein (1 Grm.) wurde mit einem grossen Überschusse von alkoholischem Ammoniak (10 Grm.), welches 5% NH_3 enthielt, 4 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt.

Der anfangs hellgelbe Röhreninhalt war nach dieser Zeit nicht erheblich dunkler gefärbt. Er wurde durch Abdampfen von Alkohol und Ammoniak befreit. Der Abdampfrückstand lieferte, aus stark wässerigem Methylalkohol umkrystallisirt, wieder Colchicein mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Die Menge des so zurückgewonnenen Colchiceins blieb nicht weit hinter dem Gewichte der ursprünglich angewandten Substanz zurück.

Ein Theil des regenerirten Colchiceins wurde in schon früher beschriebener Weise[1] in die Kupferverbindung übergeführt, welche den Metallgehalt des Colchiceinkupfers besass.

0·1522 Grm. bei 109° bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz lieferten bei Luftzutritt bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0·0144 Grm, CuO oder 7·62% Cu, während Colchiceinkupfer 7·62% Cu verlangt.

Nun erst liess ich Colchicin und Ammoniak aufeinander einwirken.

10·5 Grm. Colchicin wurden mit 15 CCm. fünfprocentigen, alkoholischen Ammoniaks, das ist ungefähr mit dem Doppelten der erforderlichen Menge, in ein Rohr eingeschlossen.

Schon in der Kälte schien irgend eine Einwirkung stattgefunden zu haben. Denn der Rohrinhalt, anfangs hellgelb, war nach mehreren Stunden roth, in dünner Schicht grünlich gefärbt, was ihm ein ganz eigenthümliches Aussehen verlieh.

Dieser Flüssigkeit kommt ein charakteristisches, spectroskopisches Verhalten zu: In dünner Schicht zeigte sie ein durch zwei Streifen gekennzeichnetes Absorptionsspectrum. Der eine

[1] Monatsh. f. Chemie, 1886, 593.

sehr dunkle und breite Streifen bedeckte einen Theil von Gelb und den grösseren Theil von Grün. Er war nach Roth hin schärfer begrenzt, nach Grün hin verwaschen. Bei zunehmender Concentration oder wachsender Dicke der Schicht wurde er immer breiter, bis endlich der ganze nicht rothe Theil des Spectrums ausgelöscht erschien. Der zweite weit schwächere Streifen liegt im Grün.

Dieses Absorptionsspectrum ist auch nach zweistündigem Erhitzen auf 100° nicht verschwunden. Erst nach weiteren zwei Stunden war nichts davon zu bemerken. Der Röhreninhalt war nun gelb gefärbt.

Ich habe den färbenden Körper nur in einem Falle zu isoliren versucht und ihn nicht weiter studirt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass er amorph war und bei weiterem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak sich in das Amid des Colchiceins umwandelte.

Das Einwirkungsproduct von Colchicin und Ammoniak hinterblieb nach dem Verdampfen des Alkohols in Form harter gelber Krystallkrusten. In einem anderen Falle erstarrte der kalte Röhreninhalt nach Einwerfen eines Krystallfragmentes des Amids in wenigen Secunden zu einem Krystallbrei, welcher sofort abgesaugt werden konnte. Die Mutterlauge schied beim Einengen noch weitere Mengen dieser Krystalle aus.

Aus 10·5 Grm. Colchicin erhielt ich so nahezu 8 Grm. der ersten Verbindung mit Vernachlässigung der noch in den letzten Mutterlaugen neben einer nicht krystallisirenden Substanz enthaltenen Menge.

Das erhaltene Product wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie sich nur langsam mit weingelber Farbe löste, und aus dem sie sich auch nur sehr langsam wieder ausschied.

Es zeigte sich nun, dass aus diesem Lösungsmittel zweierlei Krystalle anschossen, verwitterbare und nicht verwitterbare. Letztere gehören nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Professors v. Zepharovich dem rhombischen Systeme an. Sie besitzen die Gestalt dünner sechsseitiger Täfelchen.

Die beiden Arten von Krystallen wurden mechanisch von einander getrennt und für sich aus Alkohol umkrystallisirt.

Dabei behielten die verwitterbaren ihren Habitus, die nicht verwitterbaren schienen sich aber zum Theile in verwitterbare Krystalle umzuwandeln.

Die nachfolgenden Angaben beziehen sich blos auf die verwitterbaren Krystalle. Ich behalte mir vor gelegentlich auf die nicht verwitterbare Verbindung, welche von der anderen nicht wesentlich verschieden zu sein scheint, zurückzukommen, wenn mir eine grössere Erfahrung über dieselbe zur Verfügung stehen wird.

Die Verbindung ist zwischen Papier trocken gepresst nach der Formel $C_{21}H_{24}N_2O_5 + {}^1/_2 C_2H_6O$ zusammengesetzt. Der Krystallalkohol wurde ausser durch den Gewichtsverlust bei 109° noch dadurch qualitativ nachgewiesen, dass die Substanz in nicht verwittertem, aber vollkommen trockenem Zustande mit Wasser destillirt und mit dem Destillate mit positivem Erfolge die Lieben'sche Jodoformprobe angestellt wurde.

0·2564 Grm. der zwischen Papier abgepressten Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·6019 Grm. CO_2 und 0·1510 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O_5 + {}^1/_2C_2H_6O$
C	64·45	64·86
H	6·54	6·63

0·303 Grm. zwischen Papier trocken gepresster Substanz verloren bei 109° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·0157 Grm. oder 5·18%.

Für $C_{21}H_{24}N_2O_5 . {}^1/_2 C_2H_6O — {}^1/_2 C_2H_6O$ berechnet sich ein Verlust von 5·65%.

I. 0·2452 Grm. der getrockneten Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5851 Grm. CO_2 und 0·1275 Grm. H_2O.

II. 0·4716 Grm. der getrockneten Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl so viel Ammoniak, als durch 7·1 CC. Salzsäure von Titre 0·01236 HCl = 0·00476 Grm. N neutralisirt wurde.

III. 0·539 Grm. getrockneter Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl so viel Ammoniak als durch 7·9 CC. obiger Salzsäure neutralisirt wurden.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O_5$
	I	II	III	
C	65·10	—	—	65·65
H	5·87	—	—	6·26
N	—	7·16	6·96	7·29

Die Verbindung enthält von den vier Methoxylgruppen des Colchicins nur mehr drei.

I. 0·3127 Grm. der getrockneten Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·5787 Grm. AgJ.

II. 0·3265 Grm. getrockneter Substanz lieferten 0·5927 Grm. AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{15}(OCH_3)_3O_2N_2$
	I	II	
OCH_3	24·45	23·97	24·17

Dass die Verbindung als das Amid des Colchiceins angesehen werden muss, folgt aus ihrer Umwandlung in Colchicein und Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge.

1·3 Grm. des Amids wurden in 25 CC. Alkohol gelöst und mit 9·5 CC. drittelnormaler Natronlauge 4 Stunden auf 110° erhitzt. Beim Destilliren ging eine alkalische Flüssigkeit über, welche allerdings nur 2 CC. drittelnormaler Salzsäure neutralisirte, das ist circa ein Fünftel jener Menge, welche bei vollständiger Zerlegung der Verbindung in Ammoniak und Colchicein hätte neutralisirt werden sollen. Die Umwandlung war demnach offenbar in Folge der grossen Verdünnung der von mir angewandten Natronlauge weit davon entfernt vollständig zu sein. Der Versuch schien mir aber in seinem weiteren Verlaufe doch genügend concludent und wurde daher nicht wiederholt.

Dass ins Destillat Ammoniak übergegangen war, konnte durch die Abscheidung von Platinsalmiak aus der neutralisirten und eingeengten Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Aus dem Destillationsrückstand aber gelang es mir leicht, eine zur Identificirung genügende Menge von Colchicein zu isoliren.

Zu diesem Behufe wurde derselbe mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbliebene Rückstand schied in sehr verdünntem heissem Methylalkohol aufgenommen und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt beim Erkalten eine fast weisse krystallisirte Substanz aus die sich in jeder Beziehung dem Colchicein gleich verhielt.

Durch Behandlung mit in Alkohol aufgeschlämmtem Kupferhydroyyd konnte sie in Colchiceinkupfer mit dem Metallgehalte von 7·45% statt des berechneten von 7·62% übergeführt werden.

0·1284 Grm. der getrockneten Kupferverbindung lieferten bei Luftzutritt bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0·012 Grm. CuO.

Das Colchicamid besitzt die Eigenschaften einer Base. Wenigstens löst es sich in verdünnter Salzsäure schon in der Kälte, während es in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Aus dieser Lösung konnte indess bis jetzt kein krystallisirtes Chlorhydrat gewonnen werden. Beim Verdunsten in der Kälte hinterliess sie einen intensiv gelb gefärbten, gummiartigen Rückstand. Hingegen ist eine schwerlösliche krystallinische Platindoppelverbindung und eine unlösliche Goldverbindung darstellbar. Beide wurden bis jetzt nicht untersucht.

Das Colchicamid zeigt einige sehr charakteristische Reactionen.

Es wird von Eisenchlorid in neutraler wässerig-alkoholischer Lösung intensiv braun gefärbt. Diese braune Flüssigkeit erscheint an den Rändern und in dünner Schicht schön rosenroth.

Ganz besonders auffallend ist die durch geringen Zusatz von Kaliumnitrit in der stark salzsauren Colchicamidlösung bewirkte prachtvolle Violettfärbung. Durch einen Überschuss des Reagens geht sie in Braun über.

Im Übrigen geben bei Gegenwart von freier Salzsäure:

Chlorwasser — eine weissliche Trübung.

Bromwasser — eine gelbe flockige Fällung.

Jodjodkalium — einen starken rothbraunen Niederschlag.

Quecksilberchlorid — ein starkes, rein citronengelbes Präcipitat.

Kaliumquecksilberjodid — ebenso.

Cadmiumjodid — ebenso.

Cadmiumchlorid — ebenso, aber nur in concentrirter Lösung.

Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure — desgleichen.

Concentrirtes Phenolwasser — ölige Trübung.

Pikrinsäure — amorphen gelben Niederschlag.

Gerbsäure in nicht zu verdünnter Lösung — gelbe flockige Fällung.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amid mit brillant gelbrother Farbe, welche beim Erhitzen in Braun, nach dem Einstreuen einer Spur eines festen Nitrates durch Schmutziggrün in Braun übergeht.

(Die Arbeit wird fortgesetzt.)

Verzeichniss

der an die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vom 1. Juli bis 31. December 1887 gelangten periodischen Druckschriften.

Adelaide, Royal Society of South Australia; Transactions and Proceedings and Report. Vol. IX for 1885—86.

Amsterdam, Koninklijke Akademie van Wetenschappen: Verhandelingen. 25. Deel.

— —, Verslagen en Mededeelingen. 3e Reeks, II. Deel., 1886.

Baltimore, Johns Hopkins University: American Chemical Journal. Vol. IX, Nrs. 3, 4, 5.

— — American Journal of Mathematics. Vol. IX, Nr. 4. Vol. X. Nr. 1.

— — Studies from the Biological Laboratory. Vol. IV, Nrs. 1 & 2.

Bamberg, Naturforschende Gesellschaft. XIV. Bericht.

Batavia, s'Hage, Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië. Deel XLVI. 8e Serie, Deel VII.

Berlin, Akademie der Wissenschaften: Sitzungsberichte. Nr. XIX—XXXIX.

— Deutsche Chemiker-Zeitung: Centralblatt. I. Jahrgang. Nr. 48—52; II. Jahrgang Nr. 24—47.

— Deutsche Medicinal-Zeitung: Centralblatt. 1887. Nr. 51—100.

— Elektrotechnischer Verein: 1887, Nr. VI—XI.

— Deutsche chemische Gesellschaft: 1887, Nr. 10—17.

— Deutsche entomologische Gesellschaft: Zeitschrift. XXXI. Jahrgang, 1. Heft.

— Deutsche geologische Gesellschaft: XXXIX. Band, 1. und 2. Heft und Katalog der Bibliothek. 1887.

Berlin, Fortschritte der Medicin. Band V. Nr. 13—23.

— Jahrbücher über die Fortschritte der Mathematik: Band XVI, Heft 3.

— Königlich Preussisches geodätisches Institut: Astronomisch-geodätische Arbeiten I. Ordnung: Telegraphische Verhandlungen der VIII. allgemeinen Conferenz der internationalen Erdmessung. Präcisionsnivellement der Elbe. III. Mittheilung. Telegraphische Längenbestimmungen in 1885 und 1886 und Jahresbericht vom April 1886 bis April 1887.

— Physikalische Gesellschaft: Die Fortschritte der Physik im Jahre 1881. XXXVII. Jahrgang, 1.—3. Abtheilung.

— Physiologische Gesellschaft: Verhandlungen. Jahrgang 1886 bis 1887. Nr. 1—18.

— — —: Centralblatt für Physiologie. 1887. 1—8, 15, 18—20.

— Zeitschrift für Instrumentenkunde. 1887, 6.—12. Heft.

Bern, Mittheilungen der Naturforschenden Gesellschaft aus dem Jahre 1886. Nr. 1143—1168.

Bonn, Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande, Westphalens und des Regierungsbezirkes Osnabrück: XLIV. Jahrgang, I. Hälfte.

Boston, American Academy of Arts and Sciences: Proceedings. N. S. Vol. XIV, part. II.

— Results of the Meteorological Observations made at the Blue Hill Meteorological Observatory in the year 1886.

Bozen, Bericht der landwirthschaftlichen Landesanstalt in St. Michele a./E. von 1874—1886. — Bericht über den III. österreichischen Weinbaucongress. 1886.

Braunschweig, 3., 4. & 5. Jahresbericht des Vereins für Naturwissenschaft für das Vereinsjahr 1886—87.

Bruxelles, Annales du Musée Royal d'Histoire naturelle de Belgique. Série paléontologique. Tome XIIIe, 5e partie avec un Atlas de 75 planches in plano.

— Annales de la Société royale malacologique de Belgique. Tome XXI.

— — Procès verbaux de 7e Août, 4e Septembre, 20e Octobre, 6e Novembre et 4e Décembre 1886, 9e Janvier, 5e Février, 5e Mars, 2e Avril, 7e Mai 1887.

Buenos Ayres, Anales de la Oficina meteorologica Argentina. Tomo V.

— Boletin de la Academia nacional de ciencias en Cordoba. Tomo IX. Entrega I^{a}—4^{a}.

— Atlas de la Description physique de la République Argentine, 2e section. Mammifères.

— Actas de la Academia nacional de ciencias. Tomo V, Entrega 3^{a}.

Budapest, Akademie der Wissenschaften, Ungarische, in Budapest: Almanach 1888. Budapest 1887; 8°. — Berichte, mathematische und naturwissenschaftliche aus Ungarn. IV. Bd. Budapest 1886; 8°, — Emlékbeszédek: Benfey T., Gyárfás J., Henle J., Kovács P., Pompéry J. tagok felett. Budapest 1887; 8°. — Értekezések a mathematikai tudományok köréből. XIII. Band, Nr. 3, XIV. Band, Nr. 1. Budapest 1887; 8°. — Értekezések a természettudományok köréből. XVI. Band, Nr. 7, XVII. Band, Nr. 1—4. Budapest, 1887; 8°. — Értekezések a történelmi tudományok köréből. XIII. Band, Nr. 6 & 7, 1887; 8°. — Értesitő, mathematikai és természettudományi. V. Band, Heft 5—9. Budapest 1887; 8°. — Évkönyvei. XVII. Band, 5. Heft, Budapest 1887; 4°. — Közlemények, mathematikai és természettudományi. XXII. Band, Nr. 1—6. Budapest 1886 & 1887: 8°.

— Haynald-Observatorium in Kalocsa: Közleményei. 1886. Heft 1—3. Budapest, 1886 & 1887; 8°.

— Gesellschaft, geologische, in Budapest: Mittheilungen. XVI. Band, Heft 1—2. XVII. Band, Heft 1—3. 1886 und 1887; 8°.

Buffalo, Bulletin of the Buffalo Society of natural Sciences. Vol. 5, Nr. 2.

Calcutta, Asiatic Society of Bengal: Journal. Vol. LV, part II, No. 5. Vol. LVI, Part II, No. 1.

— Indian Museum: Catalogue of the Sivalik Vertebrata. Part I. Mammalia. Part II. Aves. Catalogue of Reptilia and Pisces, of Pleistocene and prehistoric Vertebrata. A Catalogue of the Moths of India.

— Records of the Geological Survey of India. Vol. XX, part 3.

Calcutta, Memoirs of the Geological Survey of India. Ser. XII, Vol. IV, Ser. XIII. Salt Range-Fossils.

Cambridge, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Vol. VI, Part. 2.

— Bulletin of the Museum of comparative Zoölogy at Harvard College. Vol. XIII, Nos. 4 & 5.

— Memoirs: Vol. XVI, Nos. 1 &.2.

— The Harvard College Observatory: Henry Draper, Memorial. First annual Report of the photographic Study of Stellar Spectra.

Coethen, Chemiker-Zeitung: Centralorgan. XI. Jahrgang, Nr. 45—94.

Danzig, Schriften der Naturforschenden Gesellschaft. N. F. VI. Band, 4. Heft.

Dehra Dun: Account of the Operations of the great trigonometrical Survey of India. Vol. IV. A.

Dorpat, Zwanzigjährige Mittelwerthe aus den meteorologischen Beobachtungen 1866 bis 1885 für Dorpat.

Dresden, Naturwissenschaftliche Gesellschaft „Isis": Sitzungsberichte und Abhandlungen. Jahrgang 1887. Januar bis Juni.

Dublin, Royal Dublin Society: The scientific Transactions. Vol. III, 11, 12, 13. — Proceedings. Vol. V. N. S. Parts. 3—6.

Edinburgh: The Scottish geographical Magazine. Vol. III, Nos. 6—12.

— Transactions of the Edinburgh geological Society. Vol. V, part. 3.

Emden, 71. Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft.

Frankfurt am Main, Jahresbericht des Physikalischen Vereines für das Rechnungsjahr 1885—86.

— Senckenbergische naturforschende Gesellschaft: Bericht 1887.

— Societatum Litterae. 1887, Nr. 8—11.

Genève, Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. Tome XVI, Nrs. 11 & 12; Tome XVII, Nrs. 6—10.

— Compte rendu des travaux de la Société Helvétique des sciences naturelles. 1886.

— Actes de la Société. 69e session.

Genève, Resumé météorologique de l'année pour Genève et le Grand Saint Bernard.

Giessen, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1884. 5. Heft; für 1885. 2. & 3. Heft.

— Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. XXV. Bericht.

Görz, Atti e Memorie dell' I. R. Società agraria di Gorizia. Anno XXVI, Nos. 6—11.

Gotha, D. A. Petermann's Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt. XXXIII. Band. 1887. VII—XII und Ergänzungshefte 87 & 88.

Graz, Landwirthschaftliche Mittheilungen für Steiermark. 1887. Nr. 13—23.

— Mittheilungen des Vereins der Ärzte in Steiermark. XXIII. Vereinsjahr. 1886.

Greifswald, Mittheilungen aus dem naturwissenschaftlichen Verein für Neu-Vorpommern und Rügen. XVIII. Jahrgang. 1886.

Güstrow, Archiv des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg. 40. Jahr.

Habana, Anales de la Real Academia de ciencias medicas, fisicas y naturales. Tomo XXIV, Entrega 275—280.

Halle a. S., Zeitschrift für Naturwissenschaften. 4. Folge. VI. Band, 1.—4. Heft.

— Leopoldina. Organ der kaiserlichen Leopoldino-Carolinischen deutschen Akademie der Naturforscher. Heft XXIII, Nr. 11 bis 22.

Hamburg, Handbuch der Physiologischen Optik von H. von Helmholz. 4. Lieferung.

Hanau, Berichte der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde vom 1. April 1885 bis 31. März 1887.

Harlem, Société Hollandaise des Sciences: Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Tome XXI, 4e & 5e livraisons; Tome XXII 1e bis 3e livraisons.

— Archives du Musé Teyler. Sér. II, Vol. III, 1ère partie.

— Etude sur les Algues parasites des Paresseux par Madame A. Weber van Bosse.

— Catalogue de la Bibliothèque. 5e & 6e livraisons.

Heidelberg, Verhandlungen des Naturhistorisch-medicinischen Vereins. N. F. IV. Band, 1. Heft.

Hermannstadt, Verhandlungen und Mittheilungen des Siebenbürgischen Vereins für Naturwissenschaften. XXXVII. Jahrgang.

Jekaterinenburg, Bulletin de la Société Ouralienne d'Amateurs des sciences naturelles. Tome X, livr. 2e.

Krakau, Akademija Umiejetności: Rozprawy i Sprawozdania z posiedzeń wydziału matematyczno-przyrodniczego. Tom. XVI.

Leiden, Annales de l'École polytechnique de Delft: Tome III, 2e livraison.

— Annales du Jardin botanique de Buitenzorg. Vol. VI, 2e partie.

Leipzig, Archiv der Mathematik und Physik. V. Theil, 2. bis 4. Heft.

— Astronomische Gesellschaft: Vierteljahrsschrift. XXII. Jahrgang, 2. & 3. Heft.

— Centralblatt für klinische Medicin. VIII. Jahrgang, Nr. 26 bis 50.

— Journal für praktische Chemie 1887. N. F., 35. Band, Nr. 11 bis 19.

— Königlich sächsische Gesellschaft der Wissenschaften: Abhandlungen. XIV. Band, Nr. 1—4.

Lisbonne, Commission des Travaux géologiques du Portugal. Vol. II, 1er fasc.

London, Annual Statement of the Trade of the United Kingdom with foreign countries and British Posessions for the year 1886.

— Entomological Society: The Lepidoptera of Ceylon. Part XIII.

— Meteorological Office: Quarterly Weather Report. N. S. Part I, January—June.

— Monthly Weather Report for Decembre 1886. — Weekly Weather Report. Vol. IV, Nos. 12—33.

— Hourly Readings, 1885. Part I, January to March.

— Nature. Vol. XXXVI, Nos. 921—945.

— The Observatory 1887, Nos. 125—131.

— The Royal astronomical Society. Vol. XLVII, Nos. 8 & 9. Vol. XLVIII, Nr. 1. Transit of Venus. 1882.

London, The Royal Zoölogical Society of London: Proceeding of the scientific Meetings for the year 1887. Parts I—XII.

— — : The Transactions. Vol. XII, parts 4—6.

— The Linnean Society: Proceedings from November 1886 to June 1887.

— List of the Linnean Society. Session 1886—1887.

— — : Zoölogy: The Journal. Vol. XX. Nr. 117; Vol. XXI, Nos. 127—129. — Transactions. 2d serie, Vol. IV, part 2. — Botany: The Journal. Vol. XXII, Nos. 148 & 149; Vol. XXIV, Nr. 158.

Madrid, Almanaque Nautico para 1888 & 1889.

Magdeburg, Jahresbericht und Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins. 1886.

Mailand, R. Istituto Lombardo di scienze e lettere: Rendiconti. Ser. II, Vol. XIX.

— Publicazioni del R. Osservatorio di Brera. Nr. XXIX, XXXI & XXXII.

Manchester, Society of Chemical Industry: The Journal. Vol. VI, Nos. 6—11.

Mexico, Observatorio astronomico nacional de Tacubaya: Anuario 1887.

— Memorias de la Sociedad cientifica Antonio Alzate, Tom. I. Cuaderno 1—4.

St. Michele, Bericht der Landwirthschaftlichen Landesanstalt über ihre zwölfjährige Thätigkeit. 1874—1886.

Montreal, Proceedings and Transactions of the R. Society of Canada. Vol. IV.

Moscou, Société Impériale des Naturalistes: Bulletin. 1887, Nr. 3.

München, Königlich bayerische Akademie der Wissenschaften: Sitzungsberichte. 1887. I. Heft.

— — : Abhandlungen. XV. Band, 3. Abtheilung; XVI. Band, 1. Abtheilung.

— Königliche meteorologische Centralstation: Beobachtungen. Jahrgang IX, 1. & 2. Heft.

— — : Übersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern während Mai—October 1887.

— Repertorium der Physik. XXIII. Band, 5.—10. Heft.

Münster, 15. Jahresbericht des Westphälischen Provincialvereins für Wissenschaft und Kunst für 1886.

Napoli, Rendiconti dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche. Anno XXV, fasc. 4°—12°.

Newcastle-upon-Tyne, Transactions of the North of England Institute of Mining and Mechanical Engineers. Vol. XXXVI, parts 3 and 4.

New Haven, The American Journal of Science. Vol. XXXIV. Nos. 199—203.

— Transactions of the astronomical Observatory of Yale University. Vol. I, part 1.

New York, The American Chemist. Vol. VII, Nr. 10.

— Academy of Sciences: Transactions. Vol. V, Nos. 7 & 8.

— Annals. Vol. III, Nos. 11 & 12.

Nice, Annales de l'Observatoire. Tome II.

Odessa, Mémoires de la Société des Naturalistes de la Nouvelle Russie. Tome XII, part 1er.

— Zapiski matematičnego otmienia. Tom. VII.

Ottawa, Geological and Natural History Survey; Rapport annuel. N. S. Vol. I, 1885 et Mappes pour 1885.

Paris, Académie des sciences: Comptes rendus hebdomadaires des séances. Tome CIV, Nos. 24—26. Tome CV, Nos. 1—22.

— Académie de Médecine: Bulletin. Tome XVII, Nos. 25—49.

— Annales des Mines. Tome XI, 1ère—3e livraisons.

— Annales des Ponts et Chaussées. 6e série, 7e année, 5e—9e cahiers.

— Comité international de poids et mesures. Procès-verbaux des séances de 1866.

— Moniteur scientifique. 31e année, 4e série, tome I, 547e—552e livraisons.

— Revue internationale de l'Électricité et de ses Applications. 3e année, tome IV, Nos. 36—47.

— Société de Biologie: Comptes rendus hebdomadaires. 8e série, tome IV, Nos. 24—39.

— Société de Géographie. 1887. No. 13.

— Société des Ingénieurs civils: Mémoires et Compte rendu. 4e série, 40e année, 1887. 5e—10e cahiers.

Paris, Société mathématique de France: Bulletin. Tome XV, Nos. 5—6.

— Société philomatique de Paris: Bulletin. 7e série, tome XI, No. 3.

Petersburg, Académie Impériale des sciences: Mélanges physiques et chimiques. Tome XII, livr. 5.

— Bulletin der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. Tome XIX. Nos. 6 & 7.

— Geologisches Comité: Bulletin VI. Nos. 6—10 und Supplement zum VI. Band.

— — : Bibliothèque géologique de la Russie, 1886. — Allgemeine geologische Karte von Russland. Blatt 138.

— — : Mémoires. Vol. II, Nos. 4 & 5. Vol. III, No. 3.

Pisa, Annali della R. Scuola superiore. Vol. IV. 1887.

— Atti della Società Toscana di scienze naturali; Memorie Vol. VIII, fasc. 2°.

— Il Nuovo Cimento. Ser. 3e, tomo XX. Settembre-Dicembre Tomo XXI. Gennaio—Aprile.

Pola, Kundmachungen für Seefahrer und hydrographische Nachrichten der k. k. Kriegsmarine. Jahrgang 1887, Heft 4—7.

— Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens. Vol. XV, Nr. 7—11.

— Reise S. M. Schiffes Zrinyi über Malta, Tanger, Teneriffa nach Westindien in den Jahren 1885 und 1886.

Prag, Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen. IV. Band, Nr. 2 & 6. — V. Band, Nr. 2—6. — VI. Band, Nr. 1—3 und geologische Mappe.

— Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie. IX. Jahrgang. Nr. 3—7.

— Königlich böhmische Gesellschaft der Wissenschaften: Sitzungsberichte für 1885 & 1886. — Abhandlungen. 7. Folge, I. Band.

— K. k. Sternwarte: Magnetische und meteorologische Beobachtungen im Jahre 1886.

— Listy chemické. XI. Ročník, čís. 10. — XII. Ročník, čís. 1—3.

— Listy cukrovarnické. 1887. V. Ročník, čís. 7 & 8. — VI. Ročník, čís. 1, 2.

Prag, Lotos, Jahrbücher für Naturwissenschaften. N. F. VIII. Band.

— Sborník lékařský. II. svazku, sešit 1.

Rio de Janeiro, Revista do Observatorio. Anno II, Nr. 4—10.

Rom, Accademia Pontificia de' Nuovi Lincei. Anno XXXVIII. Sessione 1ª—4ª, 6ª—8ª.

— Accademia R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXXIV. 1887. Ser. 4ª Rendiconti. Vol. III. Fascicoli 10°—13°. — 2° Semester, Fasc. 1—5.

— Bibliographia e Storia delle scienze matematiche e fisiche; Bollettino. Tomo XIX. Agosto—Dicembre. Tomo XX. Gennaio—Marzo.

— R. Comitato geologico d'Italia. 1887. Vol. VIII, della 2ª serie: Bolletino 1°—8°.

— Società degli Spettroscopisti Italiani: Memorie. Vol. XVI. Disp. 3ª, 4ª, 6ª—9ª.

— Ufficio centrale meteorologico Italiano: Annali. Ser. II, Vol. VI. Parte I—III. 1884.

San Francisco, Bulletin of the Californian Academy of Sciences. Vol. II, No. 6.

Santiago de Chile, Annuario de la Officina central meteorologica de Chile. Tomo XVIII. 5° Cuaderno.

St. Louis, The Transactions of the Academy of Science. Vol. IV, Nr. 4.

Stockholm, Öfversigt af kongel. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Årg. 44, Nrs. 4—8.

— Bihang till Handlingar. XI. Bandet, 1. Hefte. XII. Bandet Afdeling 1—4.

Strassburg, Zeitschrift für Physiologische Chemie. XI. Band, 6. Heft. — XII. Band, 1. & 2. Heft.

Stuttgart, Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg. XLIII. Jahrgang.

Tiflis, Magnetische Beobachtungen des physikalischen Observatoriums in den Jahren 1884 und 1885.

Tokio, Imperial University: Journal of the College of Science. Vol. I, part 4.

— Mittheilungen aus der medicinischen Facultät der kaiserlich japanischen Universität. I. Band, Nr. 1.

Torino, Accademia R. delle scienze di Torino: Atti. Vol. XXII, Disp. 14ª—15ª.
— Archives Italiennes de Biologie. Tom. VIII, Fasc. 2 & 3.
— Archivio per le scienze mediche. Vol. XI, fasc. 2° & 3°.
— Osservatorio della Regia Università: Bollettino. Anno XXI. 1886.
— Società meteorologica Italiana: Bollettino mensuale. Ser. II, Vol. VII, Nos. 6—10.
Toronto, The Canadian Institute: Proceedings. 3d ser. Vol. V, Fasc. Nr. 1.
Trenton, Journal of Natural History Society. Nr. 2.
Triest, Bollettino della Società Adriatica di Scienze naturali. Vol. X.
— K. k. Handels- und nautische Akademie: Astronomisch-nautische Ephemeriden für das Jahr 1889.
Tromsö, Museums Aarshefter X und Aarsberetning for 1886.
Utrecht, Onderzoekingen, gedan in het Physiologisch Laboratorium der Utrecht'sche Hoogeschool. 3. Reeks X. 2. Stuk.
Washington, United States: Department of Agriculture. Division of Entomology: Bulletin Nr. 16.
— — Geological Survey: Bulletin. Nos. 30—33.
— — — Monographs. Vol. XIX.
— — Mineral Ressources, Calendar. 1885.
— — Report of the National Museum for the year 1884.
— — Smithsonian Institution: Annual Report to the Board of Regents for the year 1885. Part. I.
— — — — Miscellaneous Collections. Vol. XXVIII—XXX.
— — Publications of the Bureau of Ethnology. 4.
— War Department: Report of the Chief Signal Office, Parts 1 and 2. 1885.
Wien, Ackerbau-Ministerium, k. k.: Statistisches Jahrbuch für 1886. III. Heft, 1. Lieferung. 1. Heft.
— Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift und Anzeigen. 1887. Nr. 19—35.
— Gesellschaft der Ärzte: Medicinische Jahrbücher. Jahrgang 1887. V.—VIII. Heft.
— Gesellschaft, k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen XXX. Bd., Nr. 7—10.

Wien, Gesellschaft, zoologisch-botanische, in Wien: Verhandlungen. XXXVII. Bd. II. & III. Quartal.
— Gewerbeverein, niederösterr.: Wochenschrift. XLVIII. Jahrgang. Nr. 25—50.
— Handels- und Gewerbekammer: Bericht über die Industrie, den Handel und die Verkehrsverhältnisse in Niederösterreich während des Jahres 1886.
— Illustrirtes österreichisch-ungarisches Patentblatt. X. Band. Nr. 13—24.
— Ingenieur- und Architekten-Verein, österreichischer: Wochenschrift. XII. Jahrgang. Nr. 25—49.
— — : Zeitschrift. 1887. XXXIX. Jahrgang. Heft II & III.
— Krankenhaus Wieden: Bericht vom Solar-Jahre 1886.
— Militär-Comité, technisches und administratives: Mittheilungen. 1887. 7.—10. Heft. — Militärstatistisches Jahrbuch für 1886.
— Militärwissenschaftliche Vereine: Organ. XXXIV. Band. 5. Heft. — XXXV. Band, 1.—4. Heft.
— Mittheilungen des österreichischen Fischerei-Vereines. VI. Jahrgang. Nr. 24 & 25.
— Naturhistorisches Hofmuseum, k. k.: Annalen. II. Band. Nr 3 & 4.
— Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. 1887, Nr. 9—15.
— — : Jahrbuch. 1887. XXXVII. Band. Heft 1.
— Reichsforstverein, österreichischer. N. F. V. Band, 2. Heft.
— Verein zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse: Schriften. XXVII. Cyclus.
— Wiener medizinische Wochenschrift. XXXVII. Jahrgang. Nr. 26—50.
Wiesbaden, Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde. Jahrgang 40.
Würzburg, Verhandlungen der Physikalisch-medicinischen Gesellschaft. N. F. XX, Band.
Zagreb, Rad Iugoslavenske Akademije znanosti i umjetnosti. Knjiga LXXXIV, VIII, 1.
Zürich, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft. XXXII. Jahrgang. 1. Heft.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, VII., Breitegasse 8) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

JUL 16 1906

Canceled JAN '73 H

AUG 20 '51 H

3 2044 079 213 195